



Raquel Macedo Soveral Dias Mano

Licenciada em Engenharia Agronómica, Mestre em Nutrição
Vegetal, Fertilidade dos Solos e Fertilização

Avaliação do cádmio dos solos disponível para as plantas

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em
Ciências do Ambiente

Orientador: Professora Doutora Alexandra de Jesus Branco Ribeiro,
Professora Associada com Agregação,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Doutora Maria de Fátima de Sousa Calouro,
Investigadora Auxiliar,
Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária

Júri:

Presidente: Prof. Doutor António da Nóbrega de Sousa da Câmara
Arguentes: Prof. Doutor João Filipe Coutinho Mendes
Doutora Sónia Morais Rodrigues

Vogais: Prof. Doutora Maria Manuela Silva Nunes Reis Abreu
Prof. Doutora Alexandra de Jesus Branco Ribeiro
Doutora Maria de Fátima de Sousa Calouro



Setembro de 2012

Avaliação do cádmio dos solos disponível para as plantas

COPYRIGHT © 2012: Raquel Macedo Soveral Dias Mano, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Ao Criador da natureza,
complexa e bela,
que não cessa de me maravilhar!

A meus Pais,
que me possibilitaram admirá-la!

AGRADECIMENTOS

Uma tese de doutoramento conjuga, como mais nenhum outro, o trabalho prolongado em solitário, por um lado, e a contribuição preciosa de um conjunto alargado de pessoas sem as quais nada seria conseguido.

Sendo escrita em último lugar, os “Agradecimentos” brotam de um coração muito reconhecido pela ajuda dada e de uma mente receosa de, com o cansaço e a natural distração, esquecer alguém imerecidamente, consciente, ainda por cima, de que esta seção deve ser, a par das conclusões, aquela que é lida por quase toda a gente que consultar este trabalho!...

À Professora Associada Alexandra Branco Ribeiro, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNL, agradeço a pronta disponibilidade em ser orientadora científica deste trabalho, os seus conselhos, comentários francos e diretos, bem como a sua revisão crítica do texto.

À Doutora Maria de Fátima de Sousa Calouro, do Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária, coorientadora da presente dissertação, pela orientação experiente na realização do delineamento experimental e da análise estatística, pelas sugestões, pela calma que transmite quando nos encontramos intelectualmente angustiados, e pela cuidada e crítica revisão do texto.

Ao Eng. José Cardoso Soveral Dias, pela orientação no delineamento experimental, pelo apoio fundamental na realização dos ensaios em vaso (bastante complicados pelo número elevado de solos envolvidos), pelos seus conselhos e valiosíssimo apoio não só ao longo do trabalho de doutoramento, como de toda a minha vida.

À colega Cristina Sempiterno, verdadeiro braço direito ao longo do trabalho de doutoramento, na realização dos ensaios em vaso, na análise estatística, na revisão do texto e na finalização e impressão do documento.

À colega Rosa Maricato, que me substituiu neste último ano e meio na coordenação do Sector de análise de solos do ex-LQARS, acumulando o trabalho que seria feito por duas pessoas e revelando, mais uma vez, a enorme dedicação e capacidade de trabalho que a caracterizam.

Aos colegas do polo de Oeiras da UIARN, Maria da Conceição Gonçalves, Maria Amélia Castelo Branco e Odete Monteiro pela amabilidade na disponibilização do forno de grafite onde efetuei muitas das análises e pela gentileza com que sempre me receberam.

À Eng.^a Paula Duarte e ao Eng. Francisco Madeira, pela elaboração das figuras com os mapas apresentados nesta dissertação.

Ao Instituto de Conservação da Natureza e das Florestas (ICNF), na pessoa da Eng.^a Maria da Conceição Barros, a possibilidade de utilização dos dados relativos aos solos florestais e a autorização para a análise de amostras desses solos quanto ao teor de Cd disponível.

Ao Professor Afonso Martins, da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD), a cedência dos dados relativos à caracterização e classificação dos solos florestais, bem como os esclarecimentos prestados relativamente ao trabalho de campo no âmbito do projeto Biosoil.

Ao Professor Girão Monteiro, do Instituto Superior de Agronomia, as indicações dadas para a separação da fração argila destinada à análise mineralógica semi-quantitativa e a disponibilidade na execução desta análise.

À Direção Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural (DGADR), na pessoa da Eng.^a Paula Carvalho, a cedência das sementes de trigo para os ensaios.

À Doutora Maria João Nunes e à Eng.^a Graça Campos pela revisão crítica e especializada das secções desta dissertação mais relacionadas com a análise química.

Aos colegas Francisco Santos, Ramiro Oliveira e Pedro Rodrigues pelo apoio na colheita das macroamostras de terra usadas nos ensaios em vaso. Às colegas Isabel Antunes, Lúdia Farropas e Isabel Silva pela ajuda na condução desses ensaios.

Às colegas Arminda Dias, Clara Martins, Isabel Monteiro, Adozinda Curto e Natália Correia pelo seu sentido de responsabilidade na realização de inúmeras das análises laboratoriais utilizadas nesta dissertação.

Aos colegas Odete Torres, Maria da Encarnação Marcelo e Rui Fernandes pelo apoio, conselhos e disponibilidade reiteradamente manifestadas ao longo destes anos.

Nos agradecimentos a família fica sempre para o final, mas sem nenhuma razão, pois esta é mesmo a situação em que os últimos deviam ser os primeiros! Ao meu marido, Luís Mano, aos meus três rapazes – Lucas, Miguel e Tomás – e às minhas irmãs agradeço o apoio, ternura e o carinho, fontes da energia emocional essencial para ultrapassar as fases mais difíceis da vida, em geral, e deste trabalho de doutoramento em particular.

RESUMO

Este trabalho pretendeu: (i) estudar dois métodos de extração de Cd do solo (NH_4NO_3 1M, segundo a norma ISO 19730:2008, e CaCl_2 0,01M), como indicadores da sua biodisponibilidade nos principais tipos de solos de Portugal Continental e (ii) propor valores de referência para o Cd disponível, relativos à concentração pedogeoquímica e aos teores habituais nos solos agrícolas.

Para o primeiro objetivo instalaram-se dois ensaios em vaso, com trigo e alface, utilizando-se 32 solos de diferentes características e com $<0,05\text{-}1,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{água-régia}}$

Na gama de valores de Cd observados ($<1,5\text{-}12,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e $<0,8\text{-}20,6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$) verificou-se que nos solos com reação neutra a alcalina, nenhum dos métodos considerados se revelou bom indicador do teor de Cd nas plantas, dado que o teor de Cd estava abaixo do limite de quantificação dos métodos.

Nos solos de reação ácida, a relação entre os valores de Cd extraído pelos dois métodos e os teores do elemento nas plantas foi altamente significativa ($p\leq 0,001$). Para a gama de teores observados de Cd, o NH_4NO_3 e o CaCl_2 revelaram-se como indicadores fracos da disponibilidade do Cd para o trigo ($r^2=0,33$ e $0,31$, respetivamente, mesmo com inclusão do $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ como variável independente) e bons indicadores para a alface, especialmente se associados ao $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ ($r^2=0,59$ e $r^2=0,71$, respetivamente).

Para obter valores de referência para o Cd disponível, analisou-se o Cd extraído pelo CaCl_2 0,01M em amostras da camada superficial mineral de 103 solos florestais e 109 solos agrícolas, colhidas nos nós duma rede de malha 16x16km, em Portugal Continental. Propõe-se o valor do P95 obtido nos solos florestais como valor de referência pedogeoquímico ($9,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) e o dos solos agrícolas ($10,6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) como valor de referência para os solos cultivados. Apresentam-se funções de transferência para estimar o Cd extraível nos solos agrícolas a partir do teor $\text{Cd}_{\text{água-régia}}$ e do pH do solo.

Termos chave: Cádmio, análise de solo, método de análise, biodisponibilidade, *Triticum aestivum* L., *Lactuca sativa* L.

ABSTRACT

The major aim of this work is to compare soil extraction methods as indicators of Cd bioavailability in representative agricultural and forestry soils of continental Portugal.

Therefore, in two pot trials two methods of soil analysis – CaCl_2 0.01M and NH_4NO_3 1M (ISO standard 19730:2008) – were evaluated as indicators of Cd bioavailability to lettuce and common wheat, in 32 soils differing in soil composition, with $<0.05\text{--}1.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{aqua-regia}}$.

In the range of values observed for Cd ($<1.5\text{--}12.5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{CaCl}_2}$ and $<0.8\text{--}20.6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$) it was found that in neutral and alkaline soils both methods failed to estimate the amount of Cd absorbed by wheat and lettuce. In these soils extractable Cd is below the limit of quantification of the respective method.

In acid soils Cd values extracted by NH_4NO_3 and CaCl_2 were highly related ($p\leq 0.001$) with Cd content of wheat and lettuce. Yet, for the range of observed soil Cd concentrations, wheat relationship was considered weak, even including pH as independent variable in the regression equation ($r^2=0.33$ and 0.31 , respectively). As to lettuce NH_4NO_3 and particularly CaCl_2 were better indicators, specially associated to pH ($r^2=0.59$ and $r^2=0.71$, respectively).

Another aim of this work was to obtain pedo-geochemical background values and background values for available Cd content in agricultural soils of continental Portugal. Therefore, Cd extracted by CaCl_2 0.01 M was analysed in samples of the surface mineral layer of 103 forest soils and of the surface layer of 109 agricultural soils, located throughout continental Portugal, on a $16\times 16 \text{ km}$ grid. The distribution of available Cd in these two groups is presented. Percentile 95 observed in forest soils is proposed as pedo-geochemical background value ($9.5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) and P95 observed in agricultural soils ($10.6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) is proposed as background value for available Cd in agricultural soils. Transfer functions are proposed for the derivation of $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ from $\text{Cd}_{\text{aqua-regia}}$ and soil pH.

Keywords: Cadmium, soil analysis, extraction method, bioavailability, *Triticum aestivum* L., *Lactuca sativa* L.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

| | |
|---|-------|
| Agradecimentos | v |
| Resumo | vii |
| Abstract | ix |
| Índice de matérias | xi |
| Índice de figuras | xv |
| Índice de tabelas | xxi |
| Lista de abreviaturas, siglas e símbolos | xxix |
| 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 1 |
| 1.1. Generalidades | 1 |
| 1.2. Motivação e objetivos | 6 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 9 |
| 2.1. Biodisponibilidade e disponibilidade ambiental | 9 |
| 2.1.1. Conceitos | 9 |
| 2.1.2. Fatores que afetam a disponibilidade do cádmio para as plantas | 11 |
| 2.1.2.1. Reação do solo | 13 |
| 2.1.2.2. Estado de oxidação-redução do solo | 18 |
| 2.1.2.3. Composição iônica da solução do solo | 20 |
| 2.1.2.4. Condutividade elétrica e teor de cloro | 21 |
| 2.1.2.5. Matéria orgânica do solo | 22 |
| 2.1.2.6. Efeito da própria planta | 23 |
| 2.1.2.7. Condições ambientais | 26 |
| 2.1.2.8. Efeito do tempo decorrido após a entrada do elemento no solo | 26 |
| 2.1.3. Controlo da disponibilidade ambiental do cádmio nos ecossistemas agrícolas | 29 |
| 2.2. Métodos de análise química do teor de cádmio no solo..... | 32 |
| 2.2.1. Extração única e extração sequencial: objetivos..... | 37 |
| 2.2.2. Métodos de extração única de utilização mais comum..... | 39 |
| 2.2.2.1. Extratantes neutros..... | 43 |
| 2.2.2.2. Separação por difusão..... | 94 |
| 2.2.2.3. Extratantes ácidos..... | 102 |
| 2.2.2.4. Agentes complexantes..... | 111 |
| 2.2.3. Fatores que mais influenciam a precisão, exatidão e comparabilidade dos resultados dos métodos de análise química do teor de elementos vestigiais disponíveis no solo..... | 145 |
| 2.2.3.1. Época de colheita da amostra | 145 |
| 2.2.3.2. Pré-tratamento das amostras | 146 |
| 2.2.3.3. Medição da toma: pesagem ou volume | 149 |
| 2.2.3.4. Proporção solo: solução extratante | 150 |
| 2.2.3.5. Tipo, velocidade e tempo de agitação | 150 |
| 2.2.3.6. Concentração da solução extratante | 151 |
| 2.2.3.7. Filtração | 152 |
| 2.2.3.8. Duração e conservação dos extratos | 152 |
| 2.2.3.9. Condições de armazenamento das amostras | 154 |
| 2.2.3.10. Tempo de armazenamento das amostras de terra | 156 |

| | |
|--|------------|
| 2.2.4. Funções de regressão multivariada para estimação do Cd disponível para as plantas | 158 |
| 2.2.4.1. Funções de regressão entre o teor disponível de Cd e o teor total associado a vários parâmetros do solo | 159 |
| 2.2.4.2. Funções de regressão entre o teor de Cd na planta e o teor de Cd no solo associado a vários parâmetros do mesmo | 178 |
| 2.2.4.3. Funções de regressão estabelecidas para converter os teores total, pseudototal e reativo de Cd no solo | 192 |
| 2.2.4.4. Relação entre os diferentes tipos de valores de pH | 194 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 197 |
| 3.1. Materiais | 197 |
| 3.2. Modo operativo | 197 |
| 3.2.1 Estudo comparativo de métodos: Ensaios em vaso | 197 |
| 3.2.2. Obtenção de valores de referência do teor disponível de Cd nos solos portugueses | 198 |
| 3.3. Métodos analíticos | 198 |
| 3.4. Ensaios em vaso | 199 |
| 3.4.1. Macroamostras de terra utilizadas nos ensaios em vaso | 199 |
| 3.4.2. Métodos de análise de terras usados na caracterização geral das macroamostras | 206 |
| 3.4.3. Descrição dos ensaios em vaso | 209 |
| 3.4.3.1. Instalações | 209 |
| 3.4.3.2. Delineamento experimental | 210 |
| 3.4.3.3. Culturas ensaiadas | 210 |
| 3.4.3.4. Fertilização efetuada | 211 |
| 3.4.3.5. Instalação e condução dos ensaios | 213 |
| 3.4.4. Métodos de análise de plantas | 216 |
| 3.4.5. Métodos de análise do teor de Cd nos solos usados neste estudo comparativo | 217 |
| 3.4.5.1. Extração com CaCl_2 0,01 M e determinação por GFAAS | 219 |
| 3.4.5.2. Extração com NH_4NO_3 1 M e determinação por GFAAS | 224 |
| 3.5. Levantamento do teor de Cd disponível nos solos agrícolas e florestais da rede europeia de 16×16 km localizados em Portugal Continental | 228 |
| 3.5.1. Localização dos pontos da rede no nosso País | 229 |
| 3.5.2. Metodologias de amostragem | 229 |
| 3.5.3. Características gerais dos solos amostrados | 233 |
| 3.5.4. Métodos de análise de terra usados na caracterização dos solos amostrados | 234 |
| 3.6. Controlo de qualidade analítica | 237 |
| 3.7. Métodos de cálculo, avaliação e análise estatística dos dados experimentais | 238 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 239 |
| 4.1. Teor de Cd nas macroamostras de terra do ensaio, extraído pelos diferentes métodos e relação entre a fração disponível e a fração pseudototal | 239 |
| 4.2. Ensaio em vaso com trigo | 242 |
| 4.2.1. Produção e composição química da parte aérea do trigo | 242 |
| 4.2.2. Teor de cádmio disponível no solo, extraído pelo CaCl_2 0,01 M e o NH_4NO_3 1M, e relação entre os dois métodos | 244 |
| 4.2.3. Teor de cádmio na parte aérea do trigo | 248 |
| 4.2.4. Relação entre o teor de Cd no trigo e o teor de Cd disponível no solo | 249 |

| | |
|--|------------|
| 4.3. Ensaio em vaso com alface..... | 252 |
| 4.3.1. Produção e composição química da alface | 252 |
| 4.3.2. Teor de cádmio na alface | 254 |
| 4.3.3. Relação entre o teor de Cd na alface e o teor de Cd disponível no solo | 255 |
| 4.4. Levantamento do teor de Cd extraível nos solos agrícolas e florestais da rede europeia de 16×16 km localizados em Portugal Continental | 258 |
| 4.4.1. Método de análise selecionado para a avaliação do teor de Cd no solo disponível para as plantas | 258 |
| 4.4.2. Alguns elementos comparativos sobre as metodologias adotadas na amostragem dos solos agrícolas e florestais | 259 |
| 4.4.3. Dados analíticos referentes aos solos agrícolas e florestais | 260 |
| 4.4.3.1. Parâmetros básicos | 260 |
| 4.4.3.2. Cd disponível e teor pseudototal de alguns elementos vestigiais | 264 |
| 4.4.3.3. Estudo da relação entre os elementos | 272 |
| 4.4.4. Seleção de dados representativos do Cd disponível | 274 |
| 4.4.4.1. Solos agrícolas | 275 |
| 4.4.4.2. Solos florestais | 277 |
| 4.4.5. Proposta de valores de referência para o teor de Cd ambientalmente disponível nos solos portugueses | 279 |
| 4.4.6. Teor de Cd disponível em função do tipo de solo | 283 |
| 4.4.7. Função de transferência para estimação do Cd disponível a partir das características do solo | 284 |
| 5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS | 291 |
| 5.1. Relativamente ao estudo da metodologia mais adequada para avaliar a capacidade do solo em disponibilizar Cd para as plantas | 291 |
| 5.2. Relativamente ao estudo do teor disponível de Cd nos solos agrícolas e florestais localizados em Portugal Continental | 292 |
| 5.3. Outros estudos de interesse relativos ao Cd | 294 |
| 6. BIBLIOGRAFIA | 295 |
| Anexo I - Procedimento laboratorial para a extração de nutrientes e outros elementos do solo com uma solução de CaCl_2 0,01M | 323 |
| Anexo II - Método por espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para determinação de cádmio de terras, extraído com uma solução de CaCl_2 0,01 M | 333 |
| Anexo III - Procedimento laboratorial para a extração de elementos vestigiais com uma solução de nitrato de amónio 1 M (Norma ISO 19730:2008 | 345 |
| Anexo IV - Método por espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para determinação de cádmio de terras, extraído com uma solução de NH_4NO_3 1 M | 355 |
| Anexo V - Dados relativos ao ensaio em vaso com trigo (V1T) | 365 |
| Anexo VI - Dados relativos ao ensaio em vaso com alface (V1A) | 379 |
| Anexo VII - Dados relativos aos solos agrícolas e florestais | 393 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1.1 | Ciclo do Cd no sistema solo-planta-animal-homem (adaptado de McLaughlin & Singh, 1999, cit. McLaughlin, 2003) | 4 |
| Figura 2.1 | Da concentração total no solo ao efeito no organismo vivo. Disponibilidade ambiental e biodisponibilidade (adaptado da norma ISO 17402:2008) | 10 |
| Figura 2.2 | Localização (espeiação) dos elementos vestigiais metálicos no solo (adaptado de ADEME e APCA, 2005) | 12 |
| Figura 2.3 | Efeito do pH do solo na solubilidade de alguns elementos vestigiais e na sua disponibilidade para as plantas (Mäkelä-Kurtto, 1994, cit. Mäkelä-Kurtto <i>et al.</i> 2007) | 14 |
| Figura 2.4 | Esquema da influência do pH na mobilidade dos elementos vestigiais, num solo mineral de textura ligeira (adaptado de Kabata-Pendias, 2001) | 15 |
| Figura 2.5 | Relação entre o pH(KCl) e a proporção da fração 1 (“facilmente disponível e de troca”), relativamente ao teor total de Cd, no horizonte superficial de 146 solos eslovacos submetidos à extração sequencial de Zeien e Brümmer (adaptado de Wilcke <i>et al.</i> , 2005) | 16 |
| Figura 2.6 | Relação entre o pH do solo e o Cd extraído pelo CaCl ₂ 0,01 M, no horizonte superficial de 163 parcelas agrícolas cultivadas com trigo, em França (adaptado de Baize <i>et al.</i> , 2003) | 16 |
| Figura 2.7 | Efeito das alterações no potencial redox sobre algumas reações químicas nos solos cultivados com arroz (adaptado de de Livera <i>et al.</i> , 2011) | 19 |
| Figura 2.8 | a) Relação entre a concentração de Cd nos tubérculos de batateira e o teor solúvel de Cl na camada superficial do solo (0-15 cm); b) Relação tridimensional entre a concentração de Cd nos tubérculos de batateira, o teor solúvel de Cl e o Zn extraído com EDTA na camada superficial do solo (0-15 cm) (<i>n</i> =89) (adaptado de McLaughlin <i>et al.</i> , 1994a) | 21 |
| Figura 2.9 | Média geométrica do coeficiente de transferência solo – planta (BCF) para o As, Ni, Pb, Cu, Hg, Zn e Cd em várias espécies hortícolas, a partir da base de dados solo – planta do <i>National Institute for Public Health and the Environment</i> (RIVM), Países Baixos (adaptado de Swartjes <i>et al.</i> 2007) | 24 |
| Figura 2.10 | Percentagem de amostras de arroz cujo teor em Cd no grão ultrapassa o valor limite (FQS) estabelecido pela OMS de 0,2 mg·kg ⁻¹ no peso fresco, para diferentes intervalos de [Cd _{AR}] no solo (<i>n</i> = 3198) (adaptado de Römkens <i>et al.</i> , 2009b) | 25 |
| Figura 2.11 | Proporção do teor pseudototal de Cd extraído pelo CaCl ₂ 0,1 M em amostras de solo colhidas ao longo dos anos, no ensaio de longa duração de Woburn, Reino Unido (adaptado de McGrath <i>et al.</i> , 2000) | 27 |
| Figura 2.12 | Agrupamento de culturas em função do risco de acumulação de Cd. Figura apresentada em folheto de divulgação sobre a gestão do Cd nos vegetais, no âmbito da estratégia australiana para a minimização do Cd, que decorreu entre 2000 e 2006 (Warne <i>et al.</i> , 2007) | 30 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 2.13 | Modelo conceptual descrevendo as frações dos elementos vestigiais no solo, de acordo com a sua disponibilidade para as plantas e os organismos do solo. (adaptado de Römken <i>et al.</i> , 2009a) | 39 |
| Figura 2.14 | Proporção média entre a fração de vários elementos vestigiais extraída pelo CaCl_2 0,01 M e a extraída pela água-régia na camada superficial de 136 solos amostrados em Portugal (Fonte: Rodrigues <i>et al.</i> , 2010b) | 55 |
| Figura 2.15 | Relação entre o teor de Cd nos grãos de trigo e o teor de Cd ext. NH_4NO_3 1 M na camada superficial de solos agrícolas do Estado de Baden-Württemberg, Alemanha (adaptado de Prüeß, 1997) | 71 |
| Figura 2.16 | Distribuição percentual do $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ nos solos considerados não contaminados do Estado de Baden-Württemberg, Alemanha (Prüeß, 1997) | 72 |
| Figura 2.17 | Relação entre os teores de $\text{Cd}_{\text{NaNO}_3}$, $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, na camada superficial de 120 solos agrícolas franceses que nunca receberam lamas (ADEME & APCA, 2005) | 76 |
| Figura 2.18 | Relação entre o teor de Cd no grão de trigo cultivado em 120 parcelas agrícolas francesas e: (a) o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$; (b) o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ (ADEME & APCA, 2005) | 77 |
| Figura 2.19 | Variação da concentração de Cd no grão de trigo com o teor deste elemento extraído do solo pelo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M (Mench <i>et al.</i> , 1997) | 88 |
| Figura 2.20 | Dispositivo DGT usado na análise de elementos metálicos no solo. Para melhor visualização o dispositivo encontra-se propositadamente ampliado, face ao vaso. (adaptado de Zhang <i>et al.</i> , 2001) | 96 |
| Figura 2.21 | Esquema das reações induzidas pela aplicação de um dispositivo DGT ao solo. O elemento metálico difunde-se pela camada de difusão e acumula-se na resina Chelex®. Variação da concentração média desse elemento no estado estacionário com a distância à resina, através da camada de difusão e da solução do solo, sendo C a concentração média na interface DGT-solo (adaptado de Ernstberger <i>et al.</i> , 2005) .. | 97 |
| Figura 2.22 | Variação da concentração de Cd na parte aérea da alface em função a) do teor de Cd^{2+} na solução do solo e b) da concentração efetiva (C_E) de Cd, calculada pela metodologia DGT. (adaptado de Cornu & Denaix, 2006) | 102 |
| Figura 2.23 | Relação entre o $[\text{Cd}_{\text{DTPA}}]$ na camada superficial (0-30 cm) dos solos da região grega de Tessalónica e o teor de Cd nas folhas de tabaco neles cultivado ($n=750$): a) considerando os três tipos de tabaco - Burley (114 amostras), Virgínia (186) e Oriental (450); b) considerando apenas o tabaco Oriental (adaptado de Golia <i>et al.</i> , 2009b) | 117 |
| Figura 2.24 | Relação entre o $[\text{Cd}_{\text{DTPA}}]$, em 36 solos da região francesa de Limousin e o teor de Cd no grão de trigo neles cultivado (Baize, 2009a) | 118 |
| Figura 2.25 | Variação da razão entre os teores de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ em duas épocas distintas (H1 – Maio - e H2 - Novembro), em solos de 19 arrozais de Taiwan, em função do teor reativo de Cd (extraído pelo HNO_3 0,43 M) e do pH(CaCl_2) do solo ($n=3255$) (adaptado de Römken <i>et al.</i> , 2009a) | 146 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 2.26 | Relação entre o $\log[\text{Cd}_{\text{dissolvido}}]$ (expresso em $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) observado e o estimado pela aplicação (a) do modelo empírico (FT referente à equação 2.42) e (b) , do modelo mecanístico, no conjunto de todos os solos utilizados quer para a obtenção do modelo ($n=118$), quer para a sua validação ($n=123$). (Groenenberg <i>et al.</i> , 2012) | 173 |
| Figura 2.27 | Relação entre os valores observados e os valores estimados de teor de Cd no grão de trigo, em função dos teores de Cd_{AR} e do $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ do solo, num conjunto de 1408 pares de amostras de solo – grão provenientes de 12 ensaios de campo realizados no Reino Unido (Chaudri <i>et al.</i> , 2007) | 180 |
| Figura 2.28 | Teor de Cd no grão de trigo, estimado a partir da eq. 59, assumindo um teor médio de carbono orgânico de 2,22 % e fazendo variar o $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ para diferentes valores de $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$. As curvas representam o limite superior do intervalo de confiança a 95%, do teor de Cd no grão (Chaudri <i>et al.</i> , 2007) | 181 |
| Figura 2.29 | a) Limite crítico estimado de Cd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nos solos dos Países Baixos de acordo com o uso da terra à data da realização do estudo. Acima deste limite crítico, a probabilidade de ser ultrapassado o valor limite de Cd, estabelecido para os órgãos comestíveis da cultura nela explorada, é elevada. Para os solos aráveis, a cultura de referência foi a beterraba sacarina. Os limites entre as classes foram estabelecidos de modo a que o número de células, em cada classe, fosse sensivelmente igual; b) Probabilidade estimada de serem ultrapassados os limites críticos para o Cd nos solos dos Países Baixos. Para os solos aráveis, a cultura de referência continuou a ser a beterraba sacarina (adaptado de Brus <i>et al.</i> , 2002) | 182 |
| Figura 2.30 | Limiar de concentração crítica de Cd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas terras aráveis dos Países Baixos (teor pseudototal) abaixo do qual existe 95 % de probabilidade de não ser excedido o teor máximo de Cd fixado para o grão de trigo no Reg. CE n.º 466/2001 ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ peso fresco) (Brus <i>et al.</i> , 2005) | 183 |
| Figura 2.31 | Visão geral da estrutura do modelo seguido por Rodrigues <i>et al.</i> (2012) | 188 |
| Figura 3.1 | Localização dos solos utilizados nos ensaios em vaso | 199 |
| Figura 3.2 | Colheita e crivagem inicial das macroamostras | 200 |
| Figura 3.3 | Colheita e crivagem inicial das macroamostras | 200 |
| Figura 3.4 | Vista exterior do Horto de Química Agrícola Boaventura de Azevedo | 210 |
| Figura 3.5 | Vista exterior do Horto de Química Agrícola Boaventura de Azevedo | 210 |
| Figura 3.6 | Vista geral do ensaio com trigo a 10 de Fevereiro de 2005, 5 dias antes da colheita | 215 |
| Figura 3.7 | Vista geral do ensaio com trigo a 10 de Fevereiro de 2005, 5 dias antes da colheita | 215 |
| Figura 3.8 | Figura 3.8 - Vista geral do ensaio com alface a 1 de Julho de 2006, 3 dias antes da colheita | 216 |
| Figura 3.9 | Efeito da calagem sobre o desenvolvimento da alface, exemplificada com o tratamento T1 (solo 1 com $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 4,6$) e o tratamento T2 (solo 1 calado para $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 6,9$) | 216 |
| Figura 3.10 | Efeito da “idade” dos extratos de CaCl_2 0,01 M, acidificados e refrigerados a 4 °C, no respetivo teor de Cd | 223 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 3.11 | Localização dos solos amostrados | 230 |
| Figura 3.12 | Plano de amostragem de cada estação florestal de nível I, no âmbito do Projeto europeu BioSoil | 232 |
| Figura 4.1 | Variação da relação entre os teores de Cd disponível e a fração pseudototal nas macroamostras de terra utilizadas nos ensaios em vaso, em função do pH do solo ($n = 32$) | 241 |
| Figura 4.2 | Relação entre os dois métodos de extração do teor de Cd disponível para o trigo, CaCl_2 0,01 M e NH_4NO_3 1 M, no ensaio em vaso com trigo ($n = 129$) | 246 |
| Figura 4.3 | Relação entre o teor de Cd disponível no solo, determinado pelo $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$, e o $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$, nas amostras de terra colhidas no início do ensaio com trigo ($n = 43$) | 247 |
| Figura 4.4 | Relação entre o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o Cd na parte aérea do trigo ($n = 43$) | 250 |
| Figura 4.5 | Relação entre o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ e o Cd na parte aérea do trigo ($n = 43$) | 251 |
| Figura 4.6 | Relação entre o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o Cd na alface ($n = 35$) | 256 |
| Figura 4.7 | Relação entre o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ e o Cd na alface ($n = 35$) | 256 |
| Figura 4.8 | Distribuição dos solos agrícolas e florestais por classes de textura | 262 |
| Figura 4.9 | Distribuição dos solos com ocupação florestal por agrupamento principal de solo, de acordo com o referencial WRB | 263 |
| Figura 4.10 | Distribuição geográfica dos solos florestais amostrados em Portugal continental, por agrupamento principal de solos, de acordo com o referencial WRB (adaptado de De Vos & Cools, 2011) | 264 |
| Figura 4.11 | Variação da proporção entre o teor de Cd disponível relativamente à fração pseudototal na camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas, em função do pH do solo ($n = 109$) | 267 |
| Figura 4.12 | Distribuição dos solos agrícolas e florestais amostrados por classes de concentração de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ | 268 |
| Figura 4.13 | Representação gráfica da relação entre os teores de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e os valores de $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$: (a) nos solos agrícolas ($n = 109$) e (b) nos solos florestais ($n = 103$) | 274 |
| Figura 4.14 | Diagrama de extremos e quartis para o teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ na camada superficial dos solos agrícolas ($n = 109$) | 275 |
| Figura 4.15 | Representação gráfica da probabilidade de distribuição normal dos dados relativos ao teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ na camada superficial dos solos agrícolas ($n = 109$) | 275 |
| Figura 4.16 | Distribuição relativa por classes de frequência do teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ na camada superficial dos solos agrícolas ($n = 109$) | 276 |
| Figura 4.17 | Distribuição relativa por classes de frequência do teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ na camada superficial dos solos agrícolas, depois de excluídos os três anómalos. Imagem gráfica da respetiva distribuição ($n = 106$) | 277 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 4.18 | Representação gráfica da probabilidade de distribuição normal dos dados relativos aos valores de $[Cd_{CaCl_2}]$ observados na camada superficial dos solos agrícolas, depois da exclusão de 3 anómalos ($n = 106$) | 277 |
| Figura 4.19 | Diagrama de extremos e quartis (a) e distribuição relativa por classes de frequência (b) do teor de Cd_{CaCl_2} na camada mineral 0-10 cm dos solos florestais ($n = 103$) | 278 |
| Figura 4.20 | Diagrama de extremos e quartis para o teor de Cd_{CaCl_2} após transformação logarítmica, na camada mineral 0-10 cm dos solos florestais ($n = 103$) | 278 |
| Figura 4.21 | Representação gráfica da probabilidade de distribuição normal dos dados relativos ao $[Cd_{CaCl_2}]$ antes (a) e após (b) transformação logarítmica, na camada mineral 0-10 cm dos solos florestais ($n = 103$) | 279 |
| Figura 4.22 | Distribuição do teor de Cd_{CaCl_2} na camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas amostrados ($n = 109$) | 281 |
| Figura 4.23 | Distribuição do teor de Cd_{CaCl_2} na camada mineral superficial dos solos florestais amostrados ($n = 103$) | 282 |
| Figura 4.24 | Relação entre o teor disponível de Cd (analisado por extração com $CaCl_2$ 0,01 M) e o previsto pela FT 7, a partir do respetivo teor pseudototal e do $pH(CaCl_2)$, num conjunto de 109 solos com ocupação agrícola, de Portugal Continental | 286 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabela 2.1 | Avaliação qualitativa da biodisponibilidade dos catiões metálicos, nos solos não contaminados, para as plantas e os invertebrados do solo, em função da reação e do teor de M.O. (Fairbrother <i>et al.</i> , 2007) | 13 |
| Tabela 2.2 | Fator lixiviação/envelhecimento de cada elemento potencialmente poluente considerado no desenvolvimento do respetivo PNEC (Smolders <i>et al.</i> , 2009) | 29 |
| Tabela 2.3 | Tipos de análise do solo e seu objetivo | 34 |
| Tabela 2.4 | Alguns extratantes empregues para avaliar a absorção pelas plantas dos elementos vestigiais (Ure, 1996) | 41 |
| Tabela 2.5 | Métodos químicos para prever a fração biodisponível (adaptado de ISO 17402:2008) | 43 |
| Tabela 2.6 | Metodologia seguida na extração do Cd e outros elementos vestigiais do solo, por extração aquosa | 46 |
| Tabela 2.7 | Metodologia seguida na extração do Cd e outros elementos vestigiais do solo com CaCl_2 0,01M, por alguns dos autores consultados | 57 |
| Tabela 2.8 | Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o teor de Cd extraído pelo CaCl_2 0,01M e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas | 65 |
| Tabela 2.9 | Teores de Cd extraível com CaCl_2 0,01M em 11 solos não contaminados da Bélgica, agrupados consoante o respetivo pH (adaptado de Meers <i>et al.</i> , 2007a) | 68 |
| Tabela 2.10 | Valores de referência para a fração fitodisponível de Cd ($\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$), em função do pH(CaCl_2) do solo, no Estado de Baden-Württemberg, Alemanha (Prüß, 1997) | 72 |
| Tabela 2.11 | Valores de referência para solos cultivados relativos à fração móvel do Cd no solo ($\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$), respeitante à via solo – planta (Prüß, 1997) | 72 |
| Tabela 2.12 | Valores limite do $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ no solo, associados a 70 % de probabilidade, indicativos da sua limitação para uso agrícola (Prüß, 1997) | 73 |
| Tabela 2.13 | Valores limite (<i>Maßnahmenwerte</i> = <i>action values</i>) fixados para o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ pelo Regulamento federal alemão para a proteção dos solos e os locais contaminados (Anexo 2 da BBodSchV, 1999) | 74 |
| Tabela 2.14 | Valores fixados pelos regulamentos suíço e alemão, relativos à proteção do solo, e limiares de investigação derivados para o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$, a partir das correlações obtidas em 120 solos franceses não contaminados ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Sterckeman, 2000 cit. ADEME & APCA, 2005) | 76 |
| Tabela 2.15 | Teores de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ nos solos de França. Estatística descritiva e comparação com os “limiares de investigação derivados” dos limiares suíços (Baize <i>et al.</i> , 2005 cit. ADEME & APCA, 2005) | 77 |
| Tabela 2.16 | $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ em 11 solos não contaminados da Bélgica (adaptado de Meers <i>et al.</i> , 2007a) | 78 |
| Tabela 2.17 | Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas . | 79 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabela 2.18 | Valor de referência, limiar de investigação e valor de remediação para o Cd nos solos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), de acordo com a legislação suíça para a proteção do solo (Anexo 1 da OSol, 1998) | 84 |
| Tabela 2.19 | Teor de Cd “total” e solúvel nos solos suíços amostrados no período de 1990 e 1996 (Keller & Desaulles, 2001, cit. BAFU, s.d.) | 85 |
| Tabela 2.20 | Teores de Cd extraível com NaNO_3 0,1 M em 11 solos não contaminados da Bélgica (0-25 cm), agrupados consoante o respetivo pH (adaptado de Meers <i>et al.</i> , 2007a) | 87 |
| Tabela 2.21 | Teores de Cd extraível com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M em 11 solos não contaminados da Bélgica (0-25 cm), agrupados consoante o respetivo pH (Meers <i>et al.</i> , 2007a) | 90 |
| Tabela 2.22 | Metodologia seguida por alguns dos autores na extração do Cd e de outros elementos vestigiais do solo com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 92 |
| Tabela 2.23 | Métodos de avaliação do Cd disponível para as plantas estudados por Krishnamurti <i>et al.</i> (2000), teores de Cd obtidos por esses métodos em 11 solos não contaminados característicos da zona de produção de cereais do sul da Austrália e coeficiente de determinação obtido entre esses métodos e o Cd na planta de trigo duro colhida às 5 semanas | 93 |
| Tabela 2.24 | Valores de referência para o Cd, Pb, Hg, Cu, Zn e As, extraíveis com HCl 0,1 M, em solos agrícolas da República da Coreia (Kim & Kim 1996 cit 1999) | 103 |
| Tabela 2.25 | Teores de Cd_{HCl} e Cd_{AR} em 11 solos não contaminados da Bélgica (0-25 cm), agrupados consoante o respetivo pH (adaptado de Meers <i>et al.</i> , 2007a) | 104 |
| Tabela 2.26 | Exemplo das condições experimentais seguidas por alguns autores que empregaram o HCl 0,1 M para a extração de Cd e outros elementos vestigiais no solo | 105 |
| Tabela 2.27 | Estatística descritiva do $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) na camada superficial (0-20 cm) de solos dos Países Baixos, em função da rocha mãe (adaptado de Spijker <i>et al.</i> , 2011) | 107 |
| Tabela 2.28 | Concentrações críticas estimadas para o Cd_{HNO_3} e o Cd_{AR} no solo, em função do pH da solução do solo (pH_{ss}) e do teor de M.O., tendo em vista os impactes ecotoxicológicos deste metal (de Vries <i>et al.</i> , 2007a) | 108 |
| Tabela 2.29 | Exemplo das condições experimentais seguidas por alguns autores na extração de Cd e outros elementos vestigiais no solo através do HNO_3 0,43 M | 110 |
| Tabela 2.30 | Metodologia seguida por diversos autores na extração do Cd e de outros elementos vestigiais do solo com a solução de DTPA | 114 |
| Tabela 2.31 | Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o $[\text{Cd}_{\text{DTPA}}]$ e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas | 122 |
| Tabela 2.32 | Teor de Cd_{DTPA} em 11 solos não contaminados da Bélgica (0-25 cm), agrupados consoante o respetivo pH (adaptado de Meers <i>et al.</i> , 2007a) | 124 |
| Tabela 2.33 | Estatística descritiva do teor de Cd_{DTPA} obtido em 13.406 amostras de terra da camada arável (0-20 cm) de solos agrícolas, no Brasil (Abreu <i>et al.</i> , 2005) | 125 |
| Tabela 2.34 | Metodologia seguida por diversos autores na extração do Cd e outros elementos vestigiais do solo com a solução de EDTA | 128 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabela 2.35 | Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o $[Cd_{EDTA}]$ e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas | 133 |
| Tabela 2.36 | Metodologia seguida por diversos autores na extração do Cd e de outros elementos vestigiais do solo com a solução de AAAC-EDTA | 139 |
| Tabela 2.37 | Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o $[Cd_{AAAC-EDTA}]$ e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas | 140 |
| Tabela 2.38 | Elementos de estatística descritiva relativos à concentração de $Cd_{AAAC-EDTA}$ na camada superficial (0-20 cm) de solos agrícolas cultivados com trigo e/ou milho de diferentes países (adaptado de Sillanpää & Jansson, 1992) | 141 |
| Tabela 2.39 | Teores de $Cd_{AAAC-EDTA}$ em 11 solos não contaminados da Bélgica (0-25 cm), agrupados consoante o valor do respetivo pH (adaptado de Meers <i>et al.</i> , 2007a) | 142 |
| Tabela 2.40 | Teor de Cd extraível pelo método de Mehlich-3 na camada superficial de 50 solos não contaminados, dos Estados Unidos da América (adaptado de Elrashidi <i>et al.</i> , 2003) | 144 |
| Tabela 2.41 | Efeito da secagem ao ar das amostras de terra sobre o teor de Cd extraível pelo $CaCl_2$ e NH_4NO_3 , em solos de 20 arrozais contaminados com Cd e Zn, na Tailândia (adaptado de Simmons <i>et al.</i> , 2008) | 147 |
| Tabela 2.42 | Sumário estatístico do teor de alguns elementos vestigiais (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), extraídos por água-régia e analisados por ICP-OES, nas duas frações < 0,18 e < 2 mm de 165 amostras de terra da camada 0-25 cm, colhidas em Portugal continental ($mg \cdot kg^{-1}$) (Ferreira, 2004) | 148 |
| Tabela 2.43 | Efeito do tipo de agitação sobre os teores de elementos vestigiais dos solos BCR-483 e BCR-484. Resultados da análise em quintuplicado de cada solo, obtidos por um dos laboratórios participantes num estudo interlaboratorial (adaptado de Quevauviller <i>et al.</i> , 1997b) | 151 |
| Tabela 2.44 | Duração máxima de armazenamento das amostras de terra destinadas à análise da fração total ou móvel dos metais pesados, em função das condições de armazenamento (adaptado da Norma ISO 18512:2007) | 156 |
| Tabela 2.45 | Funções de transferência para a estimação do teor de Cd extraído por vários métodos a partir do $[Cd_{AR}]$ e de certos parâmetros do solo, obtidas a partir de 28 solos belgas, não contaminados a contaminados (Meers <i>et al.</i> , 2007a) | 164 |
| Tabela 2.46 | Coeficientes de distribuição, K_d (em $l \cdot kg^{-1}$), relativos ao Cd, Cr, Ni, Pb e Zn obtidos por Sauvé <i>et al.</i> (2000) a partir da compilação de resultados presentes em 70 estudos publicados por diversos autores | 165 |
| Tabela 2.47 | Funções de transferência obtidas para a estimação do teor de Cd extraído pelo $CaCl_2$ 0,01 M $\{\log[Cd_{CaCl_2}]\}$, expresso em $mg \cdot kg^{-1}$ a partir do respetivo teor “reativo” (extraído com HNO_3 0,43M) e dos valores de certas características do solo, num conjunto de 136 solos com ocupação agrícola, não contaminados a contaminados, de Portugal Continental (Rodrigues <i>et al.</i> , 2010b) | 167 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabela 2.48 | Aplicação das funções de transferência desenvolvidas por Tipping <i>et al.</i> (2003), McBride <i>et al.</i> (1997) e Meers <i>et al.</i> (2005a) à estimação do teor de Cd no extrato aquoso, $\log(\text{Cd}_{\text{ea}})$, de um conjunto de 74 solos agrícolas e florestais, não contaminados, da Croácia. Valores de r^2 obtidos aplicando os coeficientes de regressão linear adotados por aqueles autores [(a), (c) e (e)] ou os otimizados para os solos da Croácia [(b), (d) e (f)] (Ivezic <i>et al.</i> , 2012) | 171 |
| Tabela 2.49 | Funções de transferência apresentadas por vários autores para estimação do teor de Cd ou do coeficiente de distribuição (K_d) em função das características do solo | 175 |
| Tabela 2.50 | Funções de transferência entre o teor de Cd nas folhas de várias espécies cultivadas e o $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ no solo, associado ao pH, desenvolvidas por McBride (2002) com base em vários estudos sobre o efeito da aplicação de lamas nos solos agrícolas dos EUA | 179 |
| Tabela 2.51 | Funções de transferência desenvolvidas para estimar o teor de Cd em várias culturas (de Vries <i>et al.</i> , 2005b e 2007b) | 185 |
| Tabela 2.52 | Limites críticos de $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ no solo ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), em função da cultura e do tipo de solo, acima dos quais se estima que será excedido o valor limite para o teor de Cd fixado pela legislação europeia (de Vries <i>et al.</i> , 2005b) | 185 |
| Tabela 2.53 | Funções de transferência solo – planta obtidas por Rodrigues <i>et al.</i> (2012) em 105 solos de Portugal | 188 |
| Tabela 2.54 | Limiars de concentração do $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ e do $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ no solo com um teor médio de M.O., em função do pH e, ainda, do critério de segurança utilizado. Comparação com os valores-limite no solo impostos pela legislação relativa à valorização agrícola de lamas de depuração (D.L. 276/2009) (Rodrigues <i>et al.</i> , 2012) | 189 |
| Tabela 2.55 | Funções de transferência entre o Cd e o Zn extraíveis do solo pelo CaCl_2 0,01 M e o teor de Cd no grão de arroz (adaptado de Römken <i>et al.</i> , 2011) | 190 |
| Tabela 2.56 | Visão geral dos limiars de concentração de Cd no solo (SQS), obtidos através dos modelos de transferência do $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ para o grão de arroz, das ssp. <i>Japonica</i> e <i>Indica</i> nele cultivadas, dentro do intervalo de percentis 10 a 90 do $[\text{Zn}_{\text{CaCl}_2}]$ observado nos solos estudados ($0,3\text{--}20,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), a fim de garantir que não é ultrapassado o limite de $0,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ fixado para o Cd no grão de arroz pela legislação da Formosa, com uma probabilidade de 50, 90 e 95% (SQS_{50} , SQS_{90} e SQS_{95}), respetivamente (adaptado de Römken <i>et al.</i> , 2011) | 190 |
| Tabela 2.57 | Visão geral dos limiars de concentração de Cd_{AR} , obtidos a partir dos modelos de transferência solo – planta, para diferentes valores de pH e de CTC_{pot} , a fim de garantir que não é ultrapassado o limite de $0,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ fixado para o Cd no grão de arroz pela legislação da Formosa, com uma probabilidade de 50, 90 e 95% (SQS_{50} , SQS_{90} e SQS_{95}), respetivamente (adaptado de Römken <i>et al.</i> , 2011) | 191 |
| Tabela 2.58 | Funções de transferência desenvolvidas para estimar o $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ a partir do teor total de Cd extraído pelo ácido fluorídrico, $[\text{Cd}_{\text{HF}}]$, em função do tipo de material originário do solo (adaptado de Utermann <i>et al.</i> , 2000 cit. de Vries <i>et al.</i> , 2005b) | 193 |
| Tabela 2.59 | Funções de transferência desenvolvidas para estimar o $[\text{Cd}_{\text{HF}}]$ a partir do $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$, em função do tipo de material originário do solo (adaptado de Utermann <i>et al.</i> , 2000 cit. de Vries <i>et al.</i> , 2005b) | 193 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabela 2.60 | Funções de transferência desenvolvidas para estimar $[Cd_{HNO_3}]$ a partir do $[Cd_{AR}]$, e vice-versa ($n = 630$) (adaptado de Römken <i>et al.</i> , 2004) | 194 |
| Tabela 2.61 | Funções de transferência desenvolvidas para estimar o pH_{ss} a partir do $pH(H_2O)$, do $pH(KCl)$ ou, ainda, do $pH(CaCl_2)$, de acordo com o tipo de solo (adaptado de Vries <i>et al.</i> , 2005) | 195 |
| Tabela 3.1 | Características físicas e químicas dos solos utilizados nos ensaios em vaso | 201 |
| Tabela 3.2 | Estatística descritiva relativa à concentração pseudototal de elementos maiores (Al, Fe) e elementos vestigiais (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) observada por Ferreira (2004) na camada superficial (0-25 cm) de solos de Portugal. Análise feita na fração terra fina (< 2 mm) ($n=165$) (adaptado de Ferreira, 2004) | 204 |
| Tabela 3.3 | Mineralogia da fração argila dos solos utilizados nos ensaios em vaso | 205 |
| Tabela 3.4 | Métodos laboratoriais utilizados na análise das macroamostras de terra usadas nos ensaios em vaso | 206 |
| Tabela 3.5 | Tabela 3.5 - Agrupamentos de solos para efeitos de fertilização (em função dos respetivos teores de P, K e Mg) e tipos de soluções fertilizantes aplicadas (SFA) em cada grupo | 212 |
| Tabela 3.6 | Composição em macro e micronutrientes das SFA | 212 |
| Tabela 3.7 | Composição das SFA em sais fornecedores de macronutrientes | 212 |
| Tabela 3.8 | Quantidades, em mg, de nutrientes aplicadas semanalmente através de 50ml de SFA por vaso | 213 |
| Tabela 3.9 | Métodos laboratoriais utilizados na análise do material vegetal proveniente dos ensaios em vaso | 217 |
| Tabela 3.10 | Programa do forno de grafite otimizado para a determinação do cádmio em matriz de $CaCl_2$ 0,01 M | 221 |
| Tabela 3.11 | Estudo da estabilidade dos extratos de $CaCl_2$ 0,01 M, acidificados e refrigerados a 4-5 °C, no respetivo teor de Cd | 224 |
| Tabela 3.12 | Programa do forno de grafite otimizado para a determinação do Cd em matriz de NH_4NO_3 1 M | 226 |
| Tabela 3.13 | Resultados de um estudo de comparação interlaboratorial feito com base na ISO 19730 (adaptado da tabela B.1 da norma ISO 19730:2008) | 227 |
| Tabela 3.14 | Parâmetros básicos que, de acordo com a norma ISO 19258:2005, devem acompanhar a obtenção de valores de referência para um dado parâmetro no solo. Indicação das características analisadas nos conjuntos de solos agrícolas e florestais . | 234 |
| Tabela 3.15 | Métodos laboratoriais seguidos na análise dos dois grupos de solo (agrícolas e florestais) | 235 |
| Tabela 3.16 | Principais diferenças na análise granulométrica dos dois grupos de solos | 236 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabela 4.1 | Teores de Cd_{AR} , Cd_{CaCl_2} e $Cd_{NH_4NO_3}$ nas macroamostras de terra utilizadas nos ensaios em vaso e proporção entre o teor disponível e o teor pseudototal daquele elemento | 240 |
| Tabela 4.2 | Peso verde (MV) e peso seco (MS) da parte aérea do trigo, colhido ao afilhamento | 242 |
| Tabela 4.3 | Tabelas resumidas da análise de variância relativas à produção de biomassa (matéria seca) e à concentração de nutrientes da parte aérea do trigo ao afilhamento | 243 |
| Tabela 4.4 | Teor de Cd_{CaCl_2} , $Cd_{NH_4NO_3}$, $pH(H_2O)$ e $pH(CaCl_2)$ nas amostras de terra colhidas no início do ensaio com trigo | 245 |
| Tabela 4.5 | LD e LQ referidos por outros autores para a determinação do Cd em extratos de $CaCl_2$ 0,1 M (referidos à amostra de terra) | 247 |
| Tabela 4.6 | LD e LQ referidos por outros autores para a determinação do Cd em extratos de NH_4NO_3 1 M (referidos à amostra de terra) | 248 |
| Tabela 4.7 | Teor de Cd na parte aérea do trigo, colhido ao afilhamento | 248 |
| Tabela 4.8 | Relação entre o teor de Cd no trigo e o $[Cd_{CaCl_2}]$, associado ao pH do solo ($n=71$) | 252 |
| Tabela 4.9 | Relação entre o teor de Cd no trigo e o $[Cd_{NH_4NO_3}]$, associado ao pH do solo ($n=71$) | 252 |
| Tabela 4.10 | Peso verde (MV) e peso seco (MS) da parte aérea da alface | 253 |
| Tabela 4.11 | Tabelas resumidas da análise de variância relativas à produção de biomassa (matéria seca) e à concentração de nutrientes da alface | 254 |
| Tabela 4.12 | Teor de Cd na alface, expresso na matéria seca a 105 °C e no peso fresco | 255 |
| Tabela 4.13 | Relação entre o $[Cd_{alface}]$ e o $[Cd_{CaCl_2}]$, associado ao pH do solo ($n=50$) | 257 |
| Tabela 4.14 | Relação entre o $[Cd_{alface}]$ e o $[Cd_{NH_4NO_3}]$, associado ao do pH do solo ($n=50$) | 257 |
| Tabela 4.15 | Sumário da informação disponível sobre a amostragem dos dois grupos de solos considerados | 260 |
| Tabela 4.16 | Sumário das características físico-químicas da camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas amostrados em Portugal Continental ($n=109$) | 261 |
| Tabela 4.17 | Sumário das características físico-químicas da camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais amostrados em Portugal Continental ($n=103$) | 262 |
| Tabela 4.18 | Sumário dos teores de Cd disponível (Cd_{CaCl_2}) e dos teores pseudo-totais de Cd, Cu, Ni e Zn (água-régia) na camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas amostrados em Portugal Continental ($n=109$) | 265 |
| Tabela 4.19 | Sumário dos teores de Cd disponível (Cd_{CaCl_2}) e dos teores pseudo-totais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais amostrados em Portugal Continental ($n=103$) | 265 |
| Tabela 4.20 | Variação da proporção entre o teor de Cd disponível relativamente à fração pseudototal na camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas, por classes de acidez do solo ($n=109$) | 267 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabela 4.21 | Sumário dos teores pseudototais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais amostrados em toda a Europa, no âmbito do BioSoil (adaptado de De Vos & Cools, 2011) | 269 |
| Tabela 4.22 | Teores de Cd_{tot} ou Cd_{AR} ($mg \cdot kg^{-1}$) observados na camada superficial de solos de vários países | 270 |
| Tabela 4.23 | Coeficientes de correlação de Spearman considerados significativos ($p \leq 0,05$), para o conjunto de parâmetros analisados no grupo de solos agrícolas ($n = 109$) | 273 |
| Tabela 4.24 | Coeficientes de correlação de Spearman considerados significativos ($p \leq 0,05$), para o conjunto de parâmetros analisados no grupo de solos florestais ($n = 103$) | 273 |
| Tabela 4.25 | Elementos de estatística descritiva relativos à concentração de Cd ambientalmente disponível (extraível com $CaCl_2$ 0,01 M) nos solos de Portugal ($\mu g \cdot kg^{-1}$) | 280 |
| Tabela 4.26 | Teor de Cd_{CaCl_2} na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais de acordo com o agrupamento principal de solos ($n = 87$) | 283 |
| Tabela 4.27 | Teor de Cd_{CaCl_2} na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais de acordo com o tipo de material originário ($n = 81$) | 284 |
| Tabela 4.28 | Funções de transferência para estimação do teor de Cd extraído pelo $CaCl_2$ 0,01 M a partir do $[Cd_{AR}]$ e de certos parâmetros do solo, obtidas a partir de dados referentes a 109 solos agrícolas de Portugal Continental | 286 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AAS – Espectrofotometria de absorção atômica
AR – Água-régia
AP_(7,0) – Acidez potencial a pH 7,0
AT – Acidez de troca
[Cd] – Teor de cádmio
Cd_{AR} – Cd extraível do solo pela água-régia, designado de Cd pseudototal
Cd_{CaCl₂} – Cd extraível do solo pelo CaCl₂ 0,01 M
Cd_{dissolvido} – Designação genérica do Cd da solução do solo, ou ainda, obtido por extração com água ou com soluções salinas neutras
Cd_{DTPA} – Cd extraível do solo por uma solução de DTPA 0,005 M + Trietanolamina 0,1 M + CaCl₂ 0,01 M, tamponada a pH 7,3
Cd_{ea} – Cd extraível do solo por extração aquosa
Cd_{HCl} – Cd extraível do solo pelo HCl 0,1 M
Cd_{HNO₃} – Cd extraível do solo pelo HNO₃ 0,43 M
Cd_{NH₄NO₃} – Cd extraível do solo pelo NH₄NO₃ 1 M
Cd_{ss} – Cd na solução do solo
Cd_{tot} – Cd total do solo
CENO – Concentração de efeito não observado
C.E. – Condutividade elétrica
cf. – Conforme, ver também
C_{org} – Carbono orgânico
CTC – Capacidade de troca catiónica
CTCp_(7,0) – Capacidade de troca catiónica potencial a pH 7,0
c.v. – Coeficiente de variação
Dap – Densidade aparente
DGT - Gradientes de difusão em filmes finos
DMT – Técnica da membrana de Donnan
DOC – Carbono orgânico dissolvido
DP-ASV - Voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial
DTPA – Ácido dietileno triamina penta-acético
EDTA – Ácido etilenodiamina tetra-acético
E.G. – Elementos grosseiros
FAAS – Espectrofotometria de absorção atômica com atomização em chama
FT – Função de transferência
GFAAS - Espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite
g.l. – Graus de liberdade
ICP - Espectrofotometria acoplada de plasma induzido
ICP-OES - Espectrofotometria de emissão de plasma com detetor ótico
ICP-MS - Espectrofotometria de emissão de plasma com detetor de massa
LD – Limite de detecção
LQ – Limite de quantificação
LQARS – Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva
M.O. – Matéria orgânica
MS – Matéria seca (a 105 °C)
n - Número
OMS – Organização Mundial de Saúde
p – Probabilidade estatística

p. - Página
pH_{ss} – pH da solução do solo
PNEC – Concentração previsivelmente sem efeitos
 r – Coeficiente de correlação
 r^2 – Coeficiente de determinação
rpm – Rotações por minuto
 s – Desvio padrão
SCT – Soma dos catiões de troca Ca, Mg, K e Na
SDE – Desvio padrão da estimativa
 se_y – Erro padrão da estimativa
SFA – Solução fertilizante a aplicar
 s_m – Desvio padrão da média
SMF – Solução-mãe fertilizante
SQ – Soma dos quadrados
t.f. – Terra fina (< 2mm)
V – Grau de saturação, proporção da CTCp ocupada pelos catiões de troca Ca, Mg, K e Na
vd. – Vide, veja-se

1. INTRODUÇÃO

1.1. Generalidades

Em 2010 a Organização Mundial de Saúde apresentou uma lista com as 10 substâncias químicas, ou grupos de substâncias, que maiores problemas colocavam à saúde pública: (i) Poluentes atmosféricos; (ii) Arsénio; (iii) Amianto; (iv) Benzeno; (v) Cádmio; (vi) Dioxinas e substâncias relacionadas; (vii) Flúor (em excesso ou em deficiência); (viii) Chumbo; (ix) Mercúrio; (x) Pesticidas altamente perigosos (OMS, 2010).

De entre os elementos vestigiais o arsénio (As) aparece em primeiro lugar, devido principalmente ao consumo de águas subterrâneas contendo níveis muito elevados deste elemento, de origem natural, em países como o Bangladesh.

Sem minimizar o problema de saúde pública causado pelo As, eventualmente mais localizado em termos espaciais, o Cd apresenta-se como o elemento vestigial que mais preocupações tem levantado em termos de contaminação da cadeia alimentar (Chaney, 1980, cit. McLaughlin, 2003; McLaughlin *et al.*, 2000) dado que:

- É mais zootóxico que fitotóxico (Ingwersen *et al.*, 2000; Podlesáková *et al.*, 2001; Menzies *et al.*, 2007);
- Apresenta uma biodisponibilidade maior relativamente aos outros elementos metálicos (Kloke *et al.* 1984, cit. Alloway, 1997). De facto, comparativamente com o Pb, Ni e Cr, o Cd sendo o menos fortemente adsorvido é o que tende a ocorrer em proporção significativa na fração de troca dos solos (Soon & Bates, 1982, cit. Soon & Abboud, 1993)

O cádmio na saúde humana

O Cd, elemento vestigial, foi descoberto em 1817, pelo químico alemão Friedrich Strohmeyer (Nordberg, 2009). Pode causar problemas para a saúde humana como resultado de exposição a longo prazo. Foi essencialmente na segunda metade da década de sessenta do século passado que se iniciaram os estudos sobre a relação entre teores elevados de Cd e os efeitos adversos na saúde humana: hipertensão (Schroeder, 1965), enfisema pulmonar e bronquite crónica (Lewis *et al.*, 1969; Nandi *et al.*, 1969) e a doença de Itai-itai (Tsuchiya, 1969a,b) todos citados por John *et al.* (1972b).

Acumulando-se no corpo, principalmente nos rins, sabe-se hoje que baixos níveis de exposição a este elemento podem levar ao desenvolvimento de disfunções renais em subgrupos mais sensíveis da população, como é o caso de pessoas com diabetes (Nordberg, 2009). E embora

possa induzir outros efeitos, como os anteriormente referidos é nos rins que os danos ocorrem primeiro (Nordberg, 2009).

O cádmio na alimentação

Na generalidade da população não fumadora, a alimentação é responsável por 90 % da exposição ao Cd, sendo menos de 10 % da exposição total resultante da inalação do ar ambiente e da ingestão de água (Pakalin *et al.*, 2008; UNEP, 2010).

Relativamente à ingestão máxima tolerável, qual é o grau de exposição da população europeia ao Cd, e da portuguesa em particular?

No relatório da Direção Geral de Saúde e Proteção dos Consumidores, da Comissão Europeia (EC-DGHCP, 2004), avaliando a exposição alimentar ao As, Cd, Pb e Hg da população dos estados membros estima-se que a exposição via alimentação da população portuguesa é semelhante à europeia (1,7 µg/kg peso vivo e semana). Consoante o valor de referência que se usar para comparação, esta ingestão de Cd corresponderá a cerca de:

- 66 % da dose semanal tolerável de Cd (2,5 µg·kg⁻¹ peso vivo, CONTAM TWI) estabelecida em 2009 pelo painel sobre Contaminantes da cadeia alimentar (CONTAM) da Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (EFSA). Esta dose semanal tolerável foi estabelecida de forma a assegurar um nível de proteção elevado dos consumidores, incluindo certos subgrupos da população, como as crianças, os vegetarianos e os indivíduos vivendo em áreas bastante contaminadas. Baseia-se não na existência de danos ao nível dos rins, mas num indicador precoce de alterações na função renal, sugerindo possível dano numa fase mais tardia da vida do indivíduo (EFSA-CONTAM, 2011);
- 26 % do valor provisório para a ingestão mensal tolerável de Cd (25 µg·kg⁻¹ peso vivo, JECFA PTMI¹) estabelecido em 2010 pela Comissão conjunta da FAO e OMS sobre aditivos nos alimentos (FAO & WHO, 2010).

O painel CONTAM da EFSA estima que, considerando também a exposição não alimentar, já existem sub-grupos da população europeia que ultrapassam a ingestão mensal tolerável de Cd proposta pelo JECFA e, mesmo, a dose semanal admissível proposta pelo Painel CONTAM. No entanto, o risco de ocorrência de efeitos adversos com o atual nível de exposição alimentar é baixo, pelo tipo de abordagem seguida por aquele painel (EFSA-CONTAM, 2011).

O estudo da DGHCP revela que, a nível europeu, as fontes mais importantes de Cd para a dieta humana são os frutos e vegetais, cereais, carne e peixes, devido ao seu teor em Cd e/ou também à sua maior proporção na dieta. No nosso País, os vegetais e frutos são claramente a maior fonte de Cd para a dieta (EC-DGHCP, 2004), mas talvez nesse estudo tenham sido

¹ JECFA PTMI – *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - Provisional Tolerable Monthly Intake*

subestimados um ou dois grupos de alimentos, como é o caso do peixe, de que Portugal é um forte consumidor). No cômputo geral, o trigo, o arroz, as hortícolas de folha e as batatas contribuem com mais de 80 % do Cd ingerido na alimentação (Matovic *et al.*, 2011).

O consumo de vegetais produzidos localmente em meios urbanos, numa aproximação à natureza, com vantagens do ponto de vista económico, social e mesmo de saúde mental, apresenta maiores riscos de ingestão de Cd e de outros elementos, veiculados a partir do solo ou água de rega contaminados e da deposição atmosférica, riscos que deverão ser acautelados (McLaughlin *et al.*, 2011).

A seguir à alimentação, o tabaco surge como uma importante fonte de Cd nos fumadores ativos e passivos. Tal deve-se a que, embora também nos fumadores a alimentação seja a principal fonte de ingestão de Cd, os intestinos são uma barreira mais eficaz do que os pulmões à transferência de Cd para o sangue (Bhattacharyya, 2009). Além disso, a planta do tabaco é uma forte acumuladora deste elemento nas suas folhas (Mench *et al.*, 1994; SappinDidier *et al.*, 1997).

Certos países já lançaram campanhas destinadas a assegurar a longo prazo níveis seguros de Cd nos solos agrícolas, nos fertilizantes e nos produtos agrícolas, como é o caso, em 2002 na Austrália, da “*National Cadmium Minimization Strategy for Agriculture*”² e, em 2011 na Nova Zelândia, da “*Cadmium Management Strategy*”³. Também em França se lançou nos anos 90 o programa de investigação AGREDE-QUASAR⁴ sobre a qualidade dos solos agrícolas e das culturas visando, entre outros, estudar e modelar a transferência de Cd e outros contaminantes do solo para as culturas (Baize, 2009a).

O cádmio no solo

Tal como o Hg e o Pb, e excetuando alguns raros solos derivados de material litológico contendo teores relativamente elevados de Cd, a presença deste elemento no solo está grandemente dependente da atividade humana, quer agrícola, quer industrial (Baize, 2009b).

Na Figura 1.1 apresenta-se o ciclo do Cd no sistema solo-planta-animal-homem, adaptado de McLaughlin & Singh (1999, cit. McLaughlin, 2003).

As principais fontes de Cd para os solos agrícolas são os fertilizantes fosfatados, as lamas de depuração, os compostos de resíduos sólidos urbanos e a deposição atmosférica (Bergkvist *et al.*, 2003; EC-JRC-IHCP, 2007; Zhang & Song, 2008; UNEP, 2010). Felizmente, nas últimas duas décadas, os esforços levados a cabo em vários países (principalmente países da OCDE) conduziram a uma limitação da contaminação do solo com Cd veiculado pelos fertilizantes

² <http://www.cadmium-management.org.au/> acedido em 31/07/2012

³ <http://www.maf.govt.nz/news-resources/publications.aspx?title=Cadmium> acedido em 31/07/2012

⁴ Programa QUASAR - *QUALité des Sols Agricoles et des Récoltes* inserido no programa AGREDE - *AGRiculture et Épandage de Déchets urbains et agro-industriels*, levado a cabo pelo INRA em colaboração com várias Câmaras de Agricultura.

fosfatados (UNEP, 2010), pelas lamas de depuração (Baize, 2009a), bem como uma diminuição da deposição atmosférica deste elemento (Van der Brüggen *et al.*, 2003; Pakalin *et al.*, 2008).

Embora sem expressão a nível global, mas podendo ter uma grande influência a nível local como fonte de contaminação do solo com Cd, encontra-se: (i) a mineração e fundição de minérios de Zn e sulfuretos; (ii) o tipo de tratamento e destino final dado aos resíduos industriais e municipais (nestes últimos uma proporção considerável do Cd provém das pilhas contendo esse elemento) (UNEP, 2010).

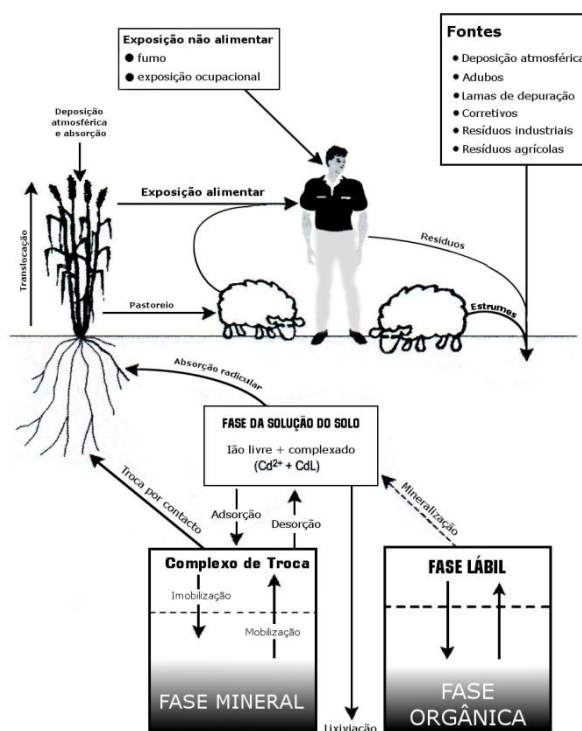


Figura 1.1 – Ciclo do cádmio no sistema solo-planta-animal-homem (adaptado de McLaughlin & Singh, 1999, cit. McLaughlin, 2003).

Nas últimas décadas, observou-se uma quebra significativa na produção e uso do Cd, principalmente na União Europeia e nos EUA. No entanto, este elemento continua a constituir um problema devido ao seu longo período de meia-vida (15 a 20 anos) e à sua tendência para se acumular nos tecidos (Matovic *et al.*, 2011). Estes autores chamam ainda a atenção para o uso recente do Cd no campo das nanotecnologias: nano partículas contendo Cd (CdSe, CdTe), devido às suas propriedades elétricas e óticas, têm inúmeras aplicações biomédicas, especialmente no diagnóstico do cancro. Se isto é uma vantagem por um lado, a sua utilização alargada apresenta riscos importantes do ponto de vista ambiental, para os quais convém estar alerta.

Teor total e teor disponível no solo

Na legislação ambiental existente em numerosos países, relativa à avaliação dos valores guia ou valores máximo permissíveis no solo, ou relativa à valorização agrícola de certos resíduos como as lamas de depuração, preconiza-se o emprego de extratantes fortes como a água-régia. Os teores dos elementos extraídos por este extratante são designados vulgarmente de teores “totais” ou pseudototais, embora ainda seja relativamente frequente serem designados apenas de totais.

A opção pela análise do teor total ou pseudototal dos elementos contaminantes no solo resulta, por um lado, de uma abordagem conservadora, em que se assume que a quase totalidade do elemento metálico estará, mais cedo ou mais tarde, disponível para os organismos do solo. Resulta, por outro lado, da dificuldade em abordar aquilo que é a fração disponível desses elementos contaminantes: disponível para quem? Em que condições? Como medir? Como avaliar?

Independentemente dessa dificuldade, é cada vez mais aceite que, para além do teor total ou pseudototal dos elementos vestigiais, é necessário avaliar a mobilidade destes elementos no solo e a sua disponibilidade para as plantas ou outros organismos vivos (Ure *et al.*, 1993; Mench *et al.*, 1997; Davidson *et al.*, 1998; Holm *et al.*, 1998; Sauvé *et al.*, 2000a; Nolan *et al.*, 2005; Kirkham, 2006; Meers *et al.*, 2006; Rieuwerts *et al.*, 2006; Peijnenburg & Vijver, 2007; Madrid *et al.*, 2007; Kovariková *et al.*, 2007; Mathieu *et al.*, 2008; Rodrigues *et al.*, 2010c).

De facto, a variedade de características do solo determina que, para uma mesma quantidade total de Cd, este possa estar relativamente indisponível, ou estar disponível e ser acumulado pela cultura agrícola em quantidades que possam ser consideradas prejudiciais para a alimentação humana. Por vezes isso acontece mesmo abaixo dos valores limite impostos no solo pela legislação ambiental relativa à valorização agrícola de certos resíduos como é o caso das lamas. Assim, por exemplo, num estudo efetuado no Reino Unido, Chaudri *et al.* (2001) chamaram a atenção de que num solo com um teor pseudototal de Cd de $2,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (inferior ao limite legal de $3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ naquele país), tendo recebido há 30 anos a última aplicação de lamas de depuração, os grãos de trigo já ultrapassavam o limite máximo de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (peso fresco) estabelecido no Reg.(CE) n.º 446/2001⁵, relativo aos teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios.

Nalguns países europeus, foi adotado, a nível nacional, uma mesma metodologia para a análise do teor disponível de Cd ou outros elementos vestigiais, associado à análise do teor total ou pseudototal. Nalguns casos, essa adoção foi transposta para a legislação nacional (caso da Suíça e da Alemanha), noutros decorre da existência de manual oficial de análises de solo (caso da Itália e do Reino Unido, por exemplo) e, noutros ainda, decorre da adoção de um dado método

⁵ Este Reg.(CE) n.º446/2001 foi substituído pelo Reg.(CE) n.º1881/2006, posteriormente alterado pelo Reg (CE) n.º629/2008. Mas o teor máximo permissível nos grãos de trigo continua a ser $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (peso fresco).

para a realização da monitorização do solo o que leva, mais facilmente, à sua posterior utilização para outros estudos (caso da França e Finlândia, por exemplo).

A metodologia seguida em cada país é quase tão variada como o número de países: NaNO_3 0,1 M na Suíça; NH_4NO_3 1 M na Alemanha; AAAC-EDTA⁶ e DTPA⁷ na Itália (consoante o pH do solo); EDTA 0,05 M a pH 7 no Reino Unido; EDTA 0,05 M na França; AAAC-EDTA na Finlândia e, nos Países Baixos, CaCl_2 0,01 M e HNO_3 0,43 M.

Em Portugal, não existe nenhum manual oficial de análises de solo, nem no âmbito da sua fertilidade nem, muito menos, na referente aos elementos potencialmente contaminantes. Estes têm sido essencialmente analisados no solo na sequência da aplicação da Diretiva 86/278/CE, de 12 de Junho de 1986, relativa à valorização agrícola das lamas de depuração e transposta no nosso país pelo Decreto-Lei 276/2009, de 2 de Outubro. A água-régia, segundo a norma ISO 11466:1995, é a metodologia adotada nesse Decreto-Lei para a análise do teor pseudototal do Cd, Cr, Ni, Pb e Zn.

Até muito recentemente, não existia no nosso País nenhum levantamento do teor de Cd no solo obtido por extratantes mais fracos e, assim, potencialmente melhor relacionados com a fração disponível para as plantas. Em 2010, Rodrigues *et al.*, da Universidade de Aveiro, apresentaram um levantamento do teor de Cd e outros 19 elementos potencialmente tóxicos nas frações pseudototal (água-régia), “reativa” (HNO_3 0,43 M) e “disponível” (CaCl_2 0,01 M) da camada superficial (0-15 cm) de 136 solos com ocupação agrícola, alguns deles contaminados (Rodrigues *et al.*, 2010b; 2010c).

1.2. Motivação e objetivos

Em Portugal ocorre uma extensa gama de solos com características muito diversas, submetidos a uma grande variedade de culturas alimentares com diferentes aptidões para absorver o Cd que neles pode estar presente sob múltiplas formas.

Tendo em conta, por um lado, a imperatividade de proteger a saúde humana (mas também o recurso valioso que é o solo) e, por outro, a necessidade crescente de dar destino a lamas, compostados ou outros resíduos orgânicos, através da sua valorização agrícola, coloca-se de forma cada vez mais premente a necessidade de avaliação do risco da aplicação desses resíduos. Nessa avaliação do risco, para além de um método bem correlacionado com a disponibilidade ambiental do Cd, é necessário comparar as concentrações medidas no solo com valores de referência. Na ausência de valores de referência regulamentares, é necessário estabelecer referenciais a partir dos teores disponíveis de Cd medidos num conjunto alargado de solos de

⁶ AAAC-EDTA - solução de acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e sal disódico do ácido etilenodiaminotetracético (Na_2EDTA) 0,02 M.

⁷ DTPA – Ácido dietilenotriaminopentacético. Frequentemente DTPA é empregue para designar uma solução aquosa de DTPA 0,005 M, Trietanolamina (TEA) 0,1 M e CaCl_2 0,01 M tamponada a pH 7,3.

uma dada região ou País (Baize, 2009b).

Estas duas ferramentas contribuiriam para ajudar a resolver a questão de saber até quando e em que quantidade é que se poderá continuar a aplicar certos produtos ao solo sem problemas para a saúde humana e animal. Podem contribuir também para saber se haverá no nosso País certos solos onde, mercê de uma disponibilidade elevada, não convirá cultivar culturas mais facilmente acumuladoras de Cd, ou deverá ser acautelada a diminuição dessa disponibilidade, através de certas práticas culturais (nomeadamente pela aplicação de corretivos alcalinizantes).

Considera-se, assim, necessário estudar, nas condições do nosso País, a metodologia mais adequada para avaliar a capacidade do solo em disponibilizar o Cd às plantas, em especial a dois grandes tipos de culturas: cereais e hortícolas.

Sentiu-se ainda a necessidade de tentar obter valores de referência do teor de Cd disponível para as plantas, no território nacional.

O presente trabalho pretende contribuir para dar resposta às questões referidas, pelo que teve em vista, sobretudo:

- (i) Selecionar método(s) de análise para avaliação da disponibilidade ambiental do Cd nos principais tipos de solos prevalentes no nosso País e
- (ii) Estabelecer dois conjuntos de valores de referência para o Cd disponível nos solos de Portugal continental: um relativo à concentração pedogeoquímica, ou seja, a concentração deste elemento nos solos resultante de processos geológicos e pedológicos e excluindo qualquer entrada de origem antrópica. E o outro conjunto relativo aos teores habituais nos solos agrícolas do nosso país, incluindo, portanto, o enriquecimento ubíquo resultante de fontes difusas. Pretende-se que estes valores de referência ajudem, por comparação com as concentrações de Cd disponível no solo, a avaliar o risco de acumulação excessiva do metal nos produtos vegetais e animais que servem de base à alimentação humana.

O trabalho foi organizado em duas partes, uma de revisão bibliográfica e uma parte experimental, terminando em conclusões e considerações finais.

Na revisão bibliográfica abordam-se os fatores que afetam a biodisponibilidade do Cd para as plantas. Aprofundam-se depois os principais métodos de extração da fração disponível de Cd, incidindo essencialmente por métodos de extração única. Abordam-se, de seguida, os principais fatores que influenciam a precisão, exatidão e comparabilidade dos resultados de um mesmo método de análise do teor disponível de elementos vestigiais. Por fim, abordam-se as funções de regressão multivariada para estimação do Cd disponível para as plantas.

A parte experimental é apresentada dividida em duas partes: (i) uma relativa à comparação de métodos de análise do teor disponível de Cd nos solos, comparação essa que foi feita com recurso a ensaios em vaso e a duas culturas agrícolas (trigo e alface); (ii) a segunda relativa ao

levantamento do teor de Cd disponível em dois grupos de solos distribuídos por Portugal continental – solos agrícolas e solos florestais – com a intenção de obter valores de referência para o território continental português.

No final apresenta-se uma síntese das principais conclusões e algumas considerações finais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodisponibilidade e disponibilidade ambiental

2.1.1. Conceitos

O termo biodisponibilidade é um pouco vago e Meers *et al.* (2007b) consideram-no até um pouco enganador. cremos que isso resultará de ser muito complexo, dada a interação dos fatores químicos, físicos e biológicos envolvidos neste processo.

De facto, a biodisponibilidade de um elemento no solo deve ser encarada como um processo dinâmico, envolvendo fenómenos de desorção, comandados por reações físico-químicas, e um processo de absorção, comandado fisiologicamente. No caso dos elementos vestigiais que não são nutrientes, há ainda a componente de biodisponibilidade resultante da entrada na planta desses elementos dissolvidos na solução do solo.

A norma ISO 11074:2005 – *Soil quality – Vocabulary* apresenta o seguinte conceito de **biodisponibilidade**: grau em que os elementos químicos presentes no solo podem ser absorvidos ou metabolizados pelo homem, ou outros seres vivos, ou em que estão disponíveis para interação com os sistemas biológicos.

A norma ISO 17402:2008, indicando os requisitos e orientações para a seleção e aplicação de métodos para a avaliação da biodisponibilidade de contaminantes no solo, considera que a definição acima é abrangente, mas não dá uma noção suficientemente explícita da biodisponibilidade como uma quantidade física mensurável. Esta pode ser considerada em termos de fluxo ou taxa (fluxo de um elemento para o organismo, expresso em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) ou de concentração (quantidade de um elemento que está presente no solo e poderá ser absorvido pela planta ou outro organismo durante o seu período de vida, expresso, por exemplo, em $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ou $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

A definição da biodisponibilidade em termos de concentração é mais fácil de medir e a mais comumente empregue, mas sem esquecer que existe um fluxo do elemento desde o meio em que se encontra, o solo, até ao organismo vivo. A norma ISO 17402 precisa que este processo dinâmico envolve três etapas a que correspondem outros tantos conceitos (ver Figura 2.1):

- **Disponibilidade ambiental** – fração do contaminante¹ potencialmente disponível para os organismos por processos de desorção comandados por reações físico-químicas;
- **Biodisponibilidade ambiental** – fração do composto ambientalmente disponível que é absorvida pelo organismo vivo, por processos fisiológicos;

¹ A norma ISO 17402 aborda especificamente os elementos potencialmente contaminantes, mas estes conceitos aplicam-se a outros elementos existentes no solo e passíveis de serem absorvidos pelos organismos que nele habitam.

- **Biodisponibilidade toxicológica** – concentração do contaminante que se acumula no interior do organismo vivo e / ou relacionada com um efeito tóxico (*internal concentration accumulated and/or related with a toxic effect*). Este conceito parece um pouco ambíguo, mas de certa maneira corresponde àquilo que alguns autores chamam de “biodisponibilidade interna” (refletindo a capacidade do contaminante ser absorvido pelo organismo vivo, atingir tecidos alvo e exercer efeitos tóxicos) (Meers *et al.*, 2007b).

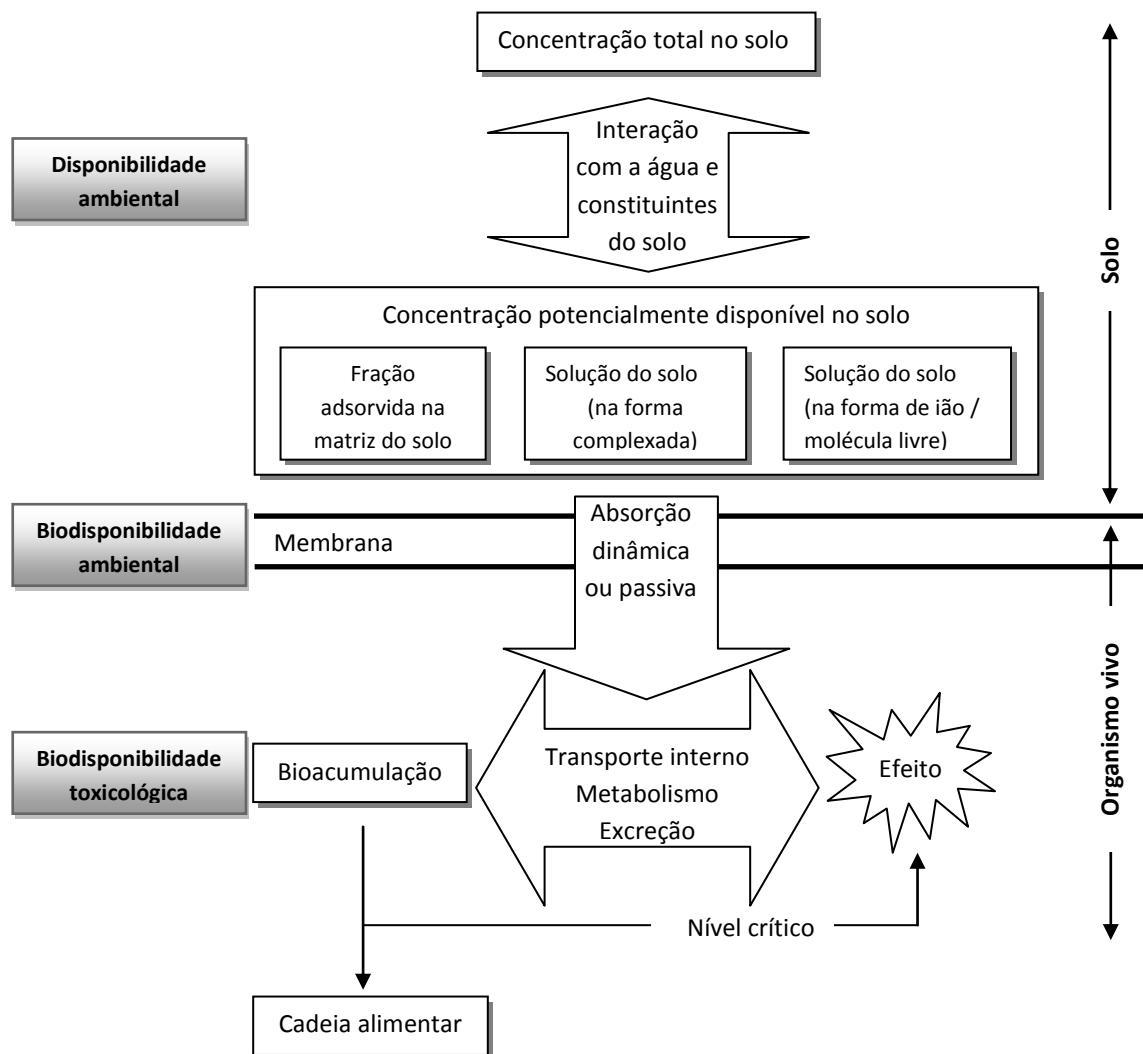


Figura 2.1 – Da concentração total no solo ao efeito no organismo vivo. Disponibilidade ambiental e biodisponibilidade (adaptado da norma ISO 17402:2008)

Peijnenburg *et al.* (2007) adotam o seguinte conceito de biodisponibilidade, aplicando-o aos organismos do solo: a fração biodisponível de um elemento é a fração da quantidade total desse elemento presente num dado compartimento ambiental que, num dado intervalo de tempo, está disponível ou pode ficar disponível para ser absorvida pelos (micro)organismos quer por ingestão, quer diretamente do meio que o rodeia.

Da observação da Figura 2.1 ressalta que neste trabalho de avaliação do Cd dos solos disponível para as plantas se está a abordar a disponibilidade ambiental. É essa que se pretende avaliar, por meio de métodos químicos. No entanto, neste trabalho, pode por vezes ser referida a palavra biodisponibilidade. Nesse caso, está a aplicar-se o conceito referido acima por Peijnenburg *et al.* (2007) e não o conceito mais abrangente dado pela Norma ISO 11074.

2.1.2. Fatores que afetam a disponibilidade de Cd para as plantas

A biodisponibilidade de um elemento presente no solo resulta da interação de três séries de fatores (Baize, 2006):

- a) Espécies químicas presentes na solução do solo – natureza e concentração;
- b) Espécie e variedade do organismo vivo que se considera;
- c) Propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

No solo, os elementos vestigiais encontram-se distribuídos entre a fase sólida e a fase líquida (solução do solo). Normalmente, a quantidade desses elementos na fase líquida representa uma proporção ínfima da quantidade total do elemento presente no solo (ADEME & APCA, 2005).

Segundo Bouldin (1989 cit. Peijnenburg *et al.*, 2000) a maior parte das plantas acumula várias vezes a quantidade de um dado metal disponível na solução do solo num dado momento sendo esta “esgotada” e reabastecida diversas vezes no decurso do dia.

Na solução do solo o Cd encontra-se principalmente na forma de ião livre (Cd^{2+}) e, em menor extensão, formando complexos inorgânicos (com os sulfatos e cloretos especialmente - CdCl^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-}), ou complexos organometálicos (com os ácidos fúlvicos, por exemplo) (Mahler *et al.*, 1980 cit. Lebourg *et al.*, 1998 p.587; McLaughlin *et al.*, 1997; Lorenz *et al.*, 1997; ADEME & APCA, 2005).

Na fase sólida do solo o Cd e outros elementos vestigiais encontram-se principalmente adsorvidos na fração de troca – matéria orgânica (M.O.), argila, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio – ou associados a minerais, como os carbonatos. O seu estado de adsorção / precipitação é mais ou menos reversível e grandemente influenciado pelo valor do pH (ISO 17402:2008). Na Figura 2.2 apresenta-se, genericamente, a localização dos elementos nessas frações, bem como a respetiva mobilidade relativa.

Normalmente a planta absorve os elementos vestigiais na forma iónica. Smolders & McLaughlin (1996a; 1996b) colocaram a hipótese de alguns complexos inorgânicos (CdCl_n^{2-n}) também poderem ser absorvidos. Tal hipótese, que seja do nosso conhecimento, ainda não foi confirmada. Já os complexos orgânicos não conseguem passar a membrana citoplasmática das células radiculares (ADEME & APCA, 2005).

No caso dos elementos não essenciais, como acontece com o Cd, a sua absorção pelas plantas parece ser um processo passivo, resultante da absorção da água do solo necessária ao crescimento e transpiração (Peijnenburg *et al.*, 2000). A sua entrada nas células radiculares faz-se aproveitando os transportadores de cátions essenciais como o Fe, Ca, Zn e o Mn (Clemens, 2006).

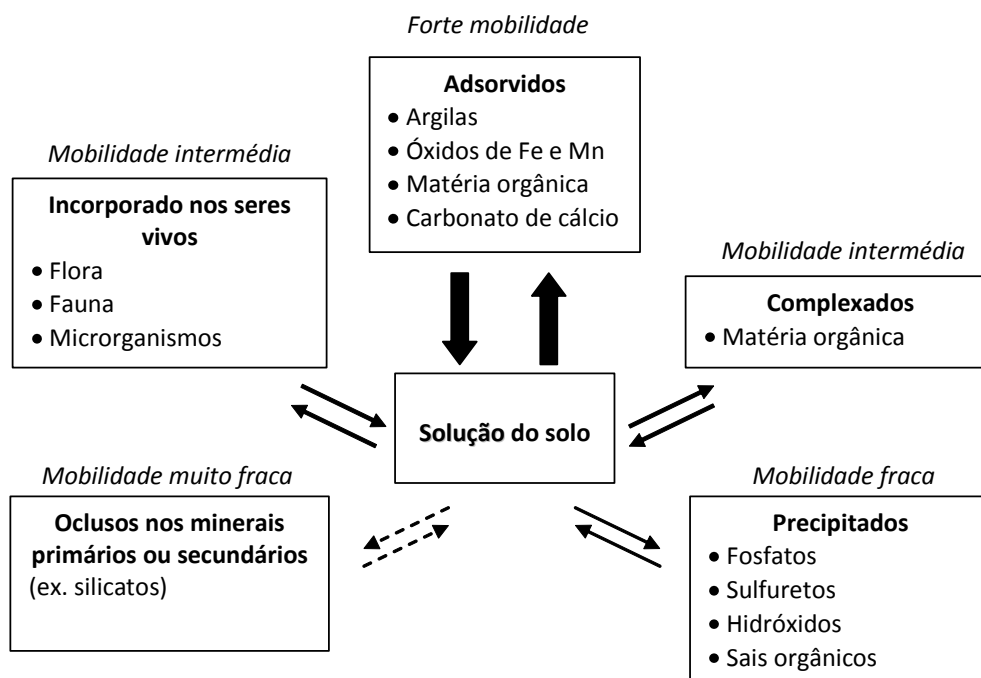


Figura 2.2 – Localização (especação) dos elementos vestigiais metálicos no solo (adaptado de ADEME e APCA, 2005)

De uma maneira geral, o teor dos elementos vestigiais nas plantas é influenciado por um conjunto variado de fatores, nomeadamente a espécie e a cultivar, as condições pedoclimáticas onde se desenvolvem, as práticas culturais e os fertilizantes aplicados.

No que diz respeito ao solo onde a cultura se desenvolve, sabe-se que a absorção do Cd depende da sua disponibilidade na solução do solo, bem como da capacidade deste em o fornecer a partir das outras frações em que o elemento se encontra. Os principais fatores do solo que influenciam a disponibilidade do Cd para as plantas são o pH, os teores em compostos orgânicos solúveis, teor em Cd, teor e tipo de argila, teor em Zn (Chaney e Hornick, 1977, cit. McLaughlin *et al.*, 1997; Ribeiro & Serrão, 1996) e a salinidade (McLaughlin *et al.*, 1994a).

Fairbrother *et al.* (2007) apresentam uma tabela para a avaliação qualitativa da disponibilidade do conjunto dos cátions metálicos nos solos naturais, em função do pH e da M.O. que, juntamente com os óxidos de Fe e Mn, consideram ser os parâmetros que influenciam essa disponibilidade (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Avaliação qualitativa da biodisponibilidade dos cátions metálicos, nos solos não contaminados, para as plantas e os invertebrados do solo, em função da reação e do teor de matéria orgânica (Fairbrother *et al.*, 2007)

| pH do solo | Teor de M.O. | | |
|----------------|----------------------|-------------------------|--------------------|
| | Baixo < 2 % M.O.) | Médio 2 ≤ M.O. < 6 % | Alto M.O. ≥ 6 % |
| 4 < pH ≤ 5,5 | Muito alta | Alta | Média |
| 5,5 < pH ≤ 7,0 | Alta | Média | Baixa |
| 7,0 < pH ≤ 8,5 | Média | Baixa | Muito baixa |

Alloway (1997) identifica cinco situações que podem levar a uma acentuada mobilização dos elementos vestigiais da fase sólida para a fase líquida, das quais as primeiras quatro se aplicam ao Cd:

- Acidificação;
- Alterações no potencial redox do solo;
- Aumento da concentração de complexos orgânicos solúveis;
- Alterações na composição iônica da solução do solo
- Metilação

Também na perspectiva de situações que podem alterar a disponibilidade dos elementos vestigiais no solo, Mench (1998) faz uma revisão sobre as principais alterações, a longo prazo, nos sistemas agrícolas que podem ter implicações na disponibilidade do Cd. Outros autores referem, igualmente, os principais fatores que podem influenciar a mobilidade dos metais pesados no solo, designadamente:

2.1.2.1. Reação do solo

O pH do solo é o principal fator que influencia a mobilidade dos metais pesados, nomeadamente do Cd e, consequentemente, a sua disponibilidade para as plantas (Kirkham, 1977 cit. Kirkham, 2006; Chaney & Hornick, 1978 cit. McLaughlin *et al.*, 1996; Ribeiro & Serrão, 1996; Meers *et al.*, 2005b; Wilcke *et al.*, 2005; Baize, 2009b), devido ao seu efeito na carga dos colóides, na especiação do Cd e na competição entre os vários íons para os locais de adsorção (McLaughlin *et al.*, 1999b).

Como se pode verificar nas Figuras 2.3 e 2.4, essa mobilidade é mais elevada abaixo de pH 5,5 (Kabata-Pendias, 2001).

Genericamente o aumento de pH leva a uma diminuição do teor de Cd na solução do solo e a um aumento da fração adsorvida, refletindo uma menor competição dos prótons pelos locais de adsorção à superfície da M.O. e dos sexquíóxidos (Groenenberg *et al.*, 2012).

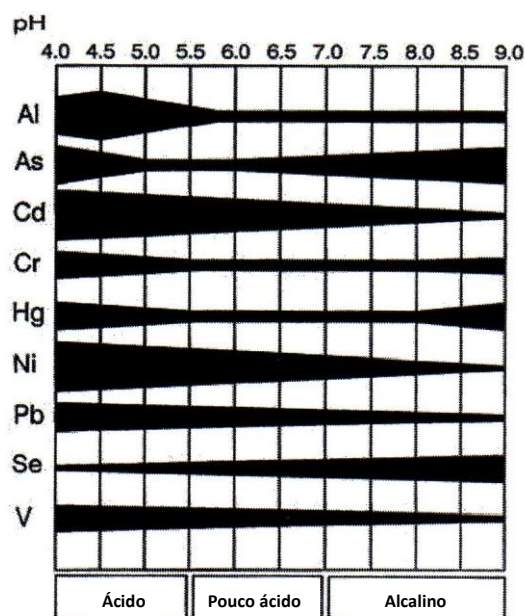


Figura 2.3 – Efeito do pH do solo na solubilidade de alguns elementos vestigiais e na sua disponibilidade para as plantas (Mäkelä-Kurtto, 1994, cit. Mäkelä-Kurtto *et al.*, 2007)

De uma maneira geral, a acidificação é um processo lento e gradual que ocorre em todos os solos, sendo mais acelerado em solos cultivados devido à remoção, pelas culturas instaladas, de certos cátions básicos. Também nas regiões de maior pluviosidade, os solos apresentam tendência para ser mais ácidos dada perda dos cátions Ca, Mg, etc., arrastados pelas águas de infiltração (Costa, 1973). As deposições ácidas (deposições atmosféricas de óxidos de enxofre, de azoto e amônia) e a aplicação continuada de fertilizantes contendo azoto na forma amoniacal ou orgânica, constituem outros fatores relevantes para a acidificação do solo.

A presença ou ausência de carbonatos no solo vai influenciar o grau de acidificação. Jordão *et al.* (2005), num ensaio de fertilização num pomar adulto de pereiras instaladas num solo de textura franco-arenosa, pouco alcalino e pouco calcário e com baixos teores de M.O. referem que a aplicação de sulfato de amônio (20,5 %) ao solo, num total de $3.900 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ (acumulado dos 4 anos) não foi suscetível de alterar o valor do pH do solo.

As raízes da planta também têm um efeito acidificante localizado, na rizosfera, mercê da libertação de ácidos orgânicos pelas raízes e da absorção dos cátions básicos. No entanto, esse efeito acidificante é relativamente pequeno, quando comparado com a deposição ácida e o efeito dos fertilizantes, à exceção das leguminosas (Johnston *et al.* 1986, cit. Goulding & Blake, 1998).

Segundo Kabata-Pendias (2001) nos solos acima de pH 7,5 o Cd está fortemente adsorvido (ver Figura 2.4). A solubilidade do CdCO_3 e, possivelmente, do $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, poderão controlar a mobilidade do Cd nos solos alcalinos.

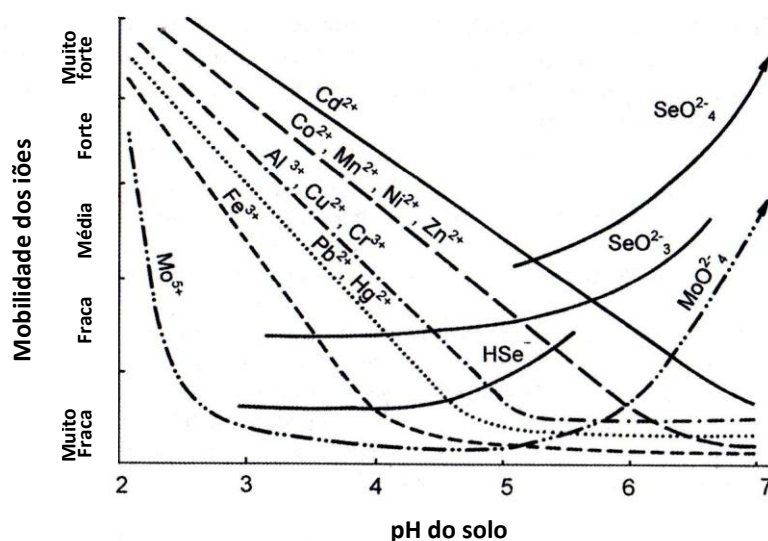


Figura 2.4 – Esquema da influência do pH na mobilidade dos elementos vestigiais, num solo mineral de textura ligeira (adaptado de Kabata-Pendias, 2001)

A acidificação do solo leva, primeiro, à lenta dissolução dos carbonatos e outras rochas básicas (quando o pH desce abaixo de 7,5, sensivelmente), depois à substituição dos cátions de troca Ca, Mg, K pelo Al e o H (pH 5-6), à dissolução dos óxidos e hidróxidos de alumínio (pH 4) e, para pH da ordem dos 3, à dissolução dos óxidos e hidróxidos de ferro (Goulding & Blake, 1998). Os elementos potencialmente tóxicos, como o Pb e o Cd, são assim mobilizados da fase sólida para a fração de troca e a solução do solo. A composição dessa solução é preponderante no tipo de adsorção do Cd nos solos ácidos (Kabata-Pendias, 2001), sendo os processos de adsorção, mais que os da precipitação, que controlam a concentração de Cd em solução, nesses solos (Tiller et al., 1979 e Soon, 1981, citados por Kabata-Pendias, 2001).

Refira-se, no entanto, que a acidez do solo é um dos parâmetros que mais facilmente pode ser controlado e contrariado pela aplicação regular de corretivos alcalinizantes.

Quando se procura avaliar o efeito do pH sobre a biodisponibilidade do Cd para as culturas usando como indicadores dessa biodisponibilidade soluções salinas neutras, verifica-se um efeito nítido da variação do pH. Wilcke *et al.* (2005), ao analisarem o horizonte superficial de 146 solos da Eslováquia pelo método de extração sequencial de Zeien e Brümmer² referem que o pH era o fator que mais influenciava a fração biodisponível dos metais pesados. No caso do Cd, Wilcke *et al.* (2005) observaram que, abaixo de pH(KCl) 6, havia um aumento significativo do teor de Cd da fração 1 (“facilmente disponível e de troca”), extraída pelo NH_4NO_3 1 M (ver Figura 2.5).

² Método de extração sequencial empregando sete soluções extratantes, cada uma associado a uma dada fração dos metais pesados no solo. A fração 1, associada à fração “facilmente disponível e de troca”, emprega o NH_4NO_3 1 M (Zeien e Brümmer, 1989, cit. Wilcke *et al.* 2005).

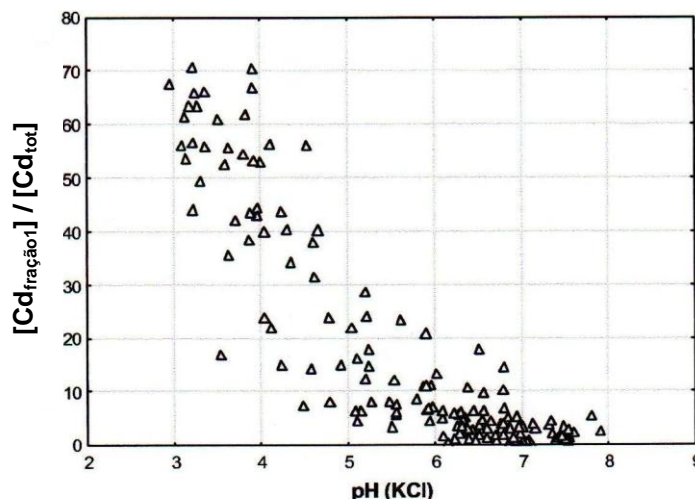


Figura 2.5 – Relação entre o pH(KCl) e a proporção da fração 1 (“facilmente disponível e de troca”), relativamente ao teor total de Cd, no horizonte superficial de 146 solos eslovacos submetidos à extração sequencial de Zeien e Brümmer (adaptado de Wilcke *et al.*, 2005).

O efeito do pH também pode ser bem visualizado na figura apresentada por Baize *et al.* (2003) num estudo efetuado no âmbito do programa QUASAR, levado a cabo pelo INRA, em França. Nesse estudo, amostraram-se 163 parcelas agrícolas exploradas com trigo, 121 das quais nunca tinham recebido lamas de depuração. Nos solos com pH mais elevado observou-se uma diminuição exponencial da quantidade de Cd, Cu, Pb e Zn extraído por três soluções salinas não tamponadas: CaCl_2 0,01 M, NaNO_3 0,1 M e NH_4NO_3 1 M.

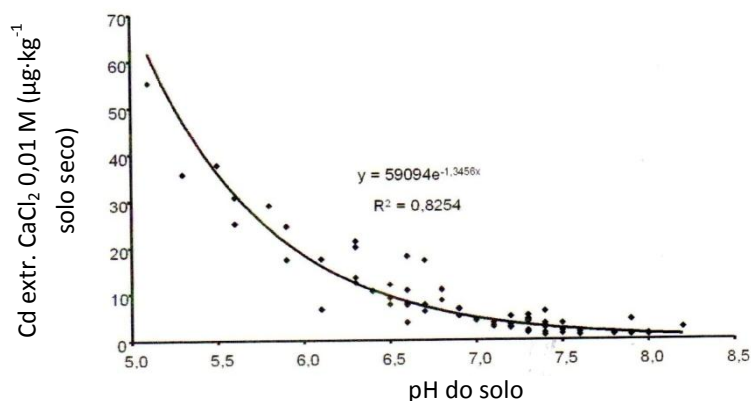


Figura 2.6 – Relação entre o pH do solo e o Cd extraído pelo CaCl_2 0,01 M, no horizonte superficial de 163 parcelas agrícolas cultivadas com trigo, em França (adaptado de Baize *et al.*, 2003)

No entanto, esses efeitos parecem não ser tão nítidos, sendo muito mais complexa a sua avaliação, quando a variação do pH é correlacionada com o teor de Cd nas culturas, especialmente em condições de campo (McLaughlin *et al.*, 1996).

Oliver *et al.* (1996) estudaram o efeito da calagem na concentração de Cd nos grãos de trigo e centeio, em oito ensaios de campo instalados no sudeste da Austrália. Observaram um efeito variável da calagem consoante os locais do ensaio (refletindo diferentes solos) e, principalmente,

consoante os anos de ensaio, afirmando que naqueles ensaios em que a calagem levou a uma diminuição significativa ($p < 0,05$) do teor de Cd no grão, essa diminuição foi pequena.

Também Lehoczky *et al.* (2000), num ensaio em vasos com alface, cultivada em 8 solos moderadamente contaminados, na Hungria, verificaram uma correlação linear negativa não significativa entre o pH do solo e o teor de Cd na alface ($r = -0,301ns$). O pH estava correlacionado fraca mas significativamente com a exportação de Cd pela alface ($r = -0,409^*$). No solo o teor de Cd “total” variava entre 0,23 e 3,88 mg·kg⁻¹ e o pH(H₂O) entre 5,2 e 7,3.

Bolan *et al.* (2003) apresentaram uma seleção de 21 estudos avaliando o efeito da calagem sobre fitodisponibilidade do Cd. Indicam sumariamente que em 15 desses 21 estudos (70 %) se observou uma diminuição da absorção de Cd pelas culturas ou uma diminuição do teor deste elemento na planta. Em 3 estudos aumentava a concentração de Cd e noutros 3 não se observavam efeitos.

Assim, apesar de a calagem ter geralmente um efeito positivo na diminuição da absorção de Cd, nem sempre isso acontece (Kabata-Pendias e Pendias, 1989 cit. He & Singh, 1994a).

Mench (1998) lembra que na avaliação do efeito da calagem é preciso ter em conta se o sistema radicular se desenvolve de facto na camada onde foi incorporado o calcário: se a calagem é feita na camada superficial e a falta de água leva as plantas a explorarem os horizontes mais profundos, a resposta à calagem será reduzida.

Em alguns casos, como foi observado por McLaughlin *et al.* (1994a), a baixa correlação entre o pH do solo e o teor de Cd absorvido pelas culturas era devido à predominância de outro fator, como a salinidade do solo, aspeto que será abordado mais adiante.

Noutros casos é necessário ter em conta que o efeito do pH se manifesta noutros parâmetros do solo, como a matéria orgânica, que também influenciam a disponibilidade do Cd, tornando difícil destrinçar os efeitos de cada um. De facto, o pH influencia a repartição da matéria orgânica entre a solução do solo (compostos orgânicos dissolvidos, medidos pelo carbono orgânico dissolvido) e a fase sólida, influenciando ainda a proporção entre os ácidos fúlvicos e os ácidos húmicos na própria solução (Yin *et al.*, 1996 e You *et al.*, 1999 citados por Sauvé *et al.*, 2000a). Sauvé *et al.* (2000a) dão como exemplo das interações existentes no solo, o que se passa com o aumento do pH resultante da calagem, ou da adição de cálcio: o aumento da concentração de cálcio promove a floculação dos compostos orgânicos dissolvidos, reduzindo a sua solubilidade e diminuindo, assim, a quantidade de metais em solução. Por outro lado, o cálcio vai competir com o Cd para os locais de adsorção na fase sólida, levando a que estes passem para a solução.

A eficácia da calagem na diminuição da disponibilidade do Cd estará, assim, muito dependente das características dos solos (tipo de minerais de argila predominantes, por ex.) e das culturas (Fernandes *et al.*, 1999). Estas autoras referem que a subida do pH terá um maior efeito na diminuição da disponibilidade do Cd nos solos com carga variável, com predominância de

aluminossilicatos, como as caulinites e vermiculites hidroxialuminosas, e como resultado da formação de geles de alumínio recém-precipitado.

Apesar da complexidade destes efeitos o pH é a variável mais frequentemente utilizada ao estabelecer funções de regressão multivariada entre o teor de Cd no solo e o respetivo teor nas culturas.

2.1.2.2. Estado de oxidação – redução do solo

O estado de oxidação-redução do solo tem maior pertinência no caso das culturas alagadas, como o arroz, cultura essa extremamente importante na alimentação humana e que, no caso do Cd, tem uma consideração acrescida por ser nela que os efeitos mais graves de excesso deste elemento foram reportados.

Nos solos alagados existe um conjunto complexo de interações que afetam a mobilidade do Cd, do Zn e do Fe. Sabe-se que a relação entre o pH original do solo e o estado de oxidação-redução é decisiva na consequência dessas interações (Babich & Stotzky 1978; Bingham *et al.* 1980; Page *et al.* 1981; Limura 1981; Chaney *et al.* 1996 citados todos por Simmons *et al.*, 2008).

Na Figura 2.7 apresenta-se o efeito da alteração do potencial redox, indicador das condições de oxidação-redução, sobre algumas reações químicas nos solos cultivados com arroz (de Livera *et al.*, 2011). Segundo estes autores a drenagem dos arrozais é geralmente feita duas semanas antes de a planta atingir a maturação, coincidindo com a fase de enchimento do grão.

De uma maneira geral, nos solos alagados, as condições redutoras induzem uma alteração do pH da solução do solo, que se aproxima da neutralidade. Segundo Kabata-Pendias (2001) geralmente a mobilidade dos elementos vestigiais, especialmente o Cd, Cu, Cr e Zn, aumenta em condições de mau arejamento ($E_h < 100$ mV), mas nem sempre isso acontece. Brady (1990) é da mesma opinião. Já Kashem & Singh (2004), bem como Contin *et al.* (2007) (citados ambos por Römkens *et al.*, 2009a) afirmam que, de uma maneira geral, a solubilidade e disponibilidade dos metais diminui em condições redutoras, quando o solo está alagado.

A drenagem dos arrozais por altura do enchimento do grão (de forma a otimizar a produção e facilitar a colheita) induz geralmente o regresso de condições predominantemente oxidantes, tendendo o pH a retornar ao valor habitual no solo antes do alagamento. Tal facto pode levar a um aumento da fração disponível para as plantas (Daum *et al.*, 2001 cit Römkens *et al.*, 2009a).

Nos solos originalmente de reação ácida, o retorno a essas condições, associado ao arejamento, promove a dissolução dos minerais secundários de alumínio e a libertação do Cd neles adsorvido (Simmons *et al.*, 2008), bem como o adsorvido a alguma da M.O. do solo (Zachara *et al.*, 1992, cit. Simmons *et al.*, 2008). Pode levar, assim, a um aumento do Cd disponível para a

2.1.2.3. Composição iónica da solução do solo

O ião Cd^{2+} tem que concorrer com outros catiões divalentes, como o Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , para os locais de adsorção existentes no solo (Christensen 1987a,b e Homann & Zasoski, 1987 citados por McLaughlin *et al.*, 1996). Desses catiões, o Zn^{2+} é aquele cuja interação com o Cd^{2+} merece maior destaque.

A semelhança química entre os átomos de Cd e de Zn e o facto de o Zn ser um micronutriente para as plantas e animais tem várias consequências (Marschner, 1986; Hamon *et al.*, 1998 citados por Lambert *et al.*, 2007):

- Faz com que estes dois iões possam concorrer para os mesmos locais de adsorção do solo (McBride, 1994 cit. Römken *et al.*, 2009a). Embora o Zn não seja um forte concorrente do Cd para esses locais (Christensen, 1984 cit. Lambert *et al.*, 2007), uma maior concentração de Zn poderá aumentar a desorção do Cd pelo que o aumento consequente da concentração deste na solução do solo poderá aumentar a sua biodisponibilidade;
- Faz com que o ião Cd^{2+} possa concorrer com o Zn^{2+} na utilização dos transportadores de membrana para dentro das células das raízes da planta (também usados pelo Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} e pelo Cu^{2+});
- Faz com que o Cd consiga substituir o Zn em certos sistemas enzimáticos (Roth *et al.* 2006; Papoyan *et al.* 2007, cit. DalCorso *et al.*, 2008).

Deste modo, qualquer fator que implique uma diminuição do Zn ou um aumento do Cd na solução do solo pode levar a um acréscimo da absorção de Cd pelas plantas (Lambert *et al.*, 2007).

De uma forma semelhante, verifica-se que, nos alimentos pobres em Zn, a absorção de Cd pelos humanos e outros animais aumenta (Reeves & Chaney, 2008). Isto é particularmente visível no caso do arroz, tendencialmente com uma razão Cd: Zn desequilibrada (e tendencialmente pobre em Fe). Nas regiões onde o arroz é a principal fonte de alimentação das populações, é onde se observa uma maior incidência de problemas com a função renal (Reeves & Chaney, 2008).

Errecalde *et al.* (1991) mencionam a relação Zn/Cd como um índice de avaliação da contaminação do solo com metais pesados. A este propósito referem Chaney (1973) que afirmou que essa relação deveria ser superior a 200 e Jones & Jarvis (1981) que afirmaram que a relação deveria ser próxima de 1000, de modo a que o Zn pudesse exercer mais eficazmente o seu efeito antagónico relativamente à absorção de Cd pela planta.

No que diz respeito aos aniões presentes na solução do solo, o destaque é dado ao ião cloreto.

2.1.2.4. Condutividade elétrica e teor de cloro

O Cl é capaz de formar complexos solúveis com vários metais pesados, de diferentes valências, de acordo com as seguintes equações (Lindsay, 1979 cit Schöning & Brümmer, 2008):



Para alguns metais até mesmo complexos MCl_4^{2-} se podem formar. Segundo Lindsay (1979, cit. Schöning & Brümmer, 2008) as constantes de estabilidade para os complexos formados entre o Cl e os metais pesados bivalentes diminuem na seguinte ordem: Cd > Pb > Fe > Mn > Zn > Cu.

No Sul da Austrália, na sequência da observação de teores elevados de Cd numa proporção significativa de batatas produzidas naquela região, McLaughlin *et al.* (1994a) fizeram um levantamento em 89 amostras de batata comercial e dos respectivos solos. Nenhum desses solos estava contaminado com a aplicação de resíduos, sendo os fertilizantes fosfatados a principal fonte de Cd para o solo. Desse estudo transpareceu que o teor de Cd nas batatas (i) estava fracamente relacionado com a cultivar; (ii) não estava relacionado com o pH nem com o Cd extraído pelo EDTA 0,1 M a pH 6,0; (iii) estava negativa e significativamente relacionado com o teor de Zn no solo extraído pelo EDTA; (iv) estava principalmente relacionado com o teor solúvel de cloretos no solo (ver Figura 2.8). Os autores concluíram, assim, que o principal fator responsável pelo elevado teor de Cd nos tubérculos era a água de rega com salinidade elevada.

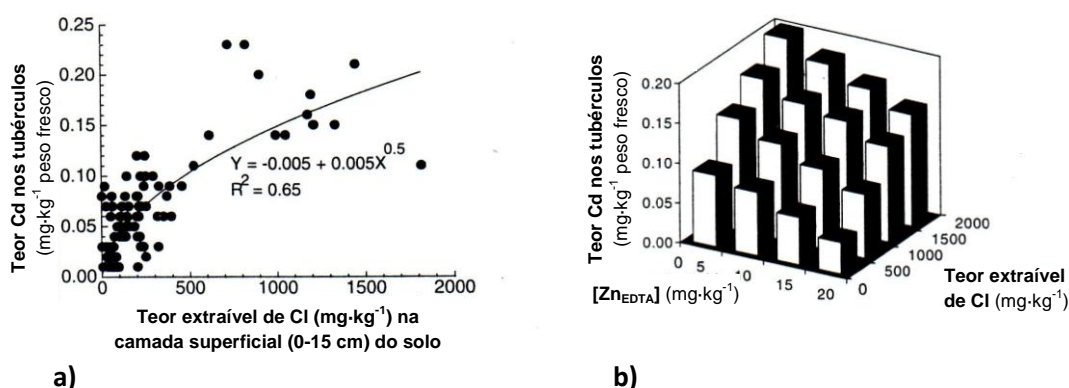


Figura 2.8 – a) Relação entre a concentração de Cd nos tubérculos de batateira e o teor solúvel de Cl na camada superficial do solo (0-15 cm); **b)** Relação tridimensional entre a concentração de Cd nos tubérculos de batateira, o teor solúvel de Cl e o Zn extraído com EDTA na camada superficial do solo (0-15 cm) ($n=89$) (adaptado de McLaughlin *et al.*, 1994a)

Efeito semelhante dos cloretos no aumento da absorção de Cd por diferentes culturas, foram observados por Norvell *et al.* (2000), para o grão de trigo, e citados por Oporto *et al.* (2009): na acelga (Bingham *et al.*, 1983; Smolders *et al.*, 1998) e no girassol (Li *et al.*, 1994).

O mecanismo pelo qual o Cl influencia a absorção e a acumulação de Cd pelas culturas ainda não é bem conhecido. A formação de complexos entre estes dois elementos, de diferentes

valências, aumenta a quantidade de Cd na solução do solo e também a quantidade absorvida pelas culturas. Isso poderá resultar do aumento da sua difusão até às raízes das plantas e/ou do acréscimo do seu transporte para os locais de absorção de Cd através do apoplasma das raízes ou, ainda, da absorção dos próprios complexos clorados de CdCl_n^{2-n} (Smolders & McLaughlin, 1996a).

Ozkutlu *et al.* (2007) demonstraram que o Cl aumentava a translocação do Cd dentro da própria planta, promovendo o seu transporte e acumulação em grãos de trigo. Aqueles autores sugerem que, ao formar complexos com o Cd no interior da planta, o Cl reduz a carga positiva daquele elemento e, assim, diminui a sua retenção nas paredes celulares carregadas positivamente. O mesmo já não se verifica com o Zn. Como consequência, o Cd é de novo mobilizado e mais facilmente transportado para os grãos. Aqueles autores chamam a atenção para duas consequências práticas deste facto: a rega com águas de salinidade elevada não só aumenta a disponibilidade do Cd no solo, como promove a sua mobilização das folhas para o grão tendendo a aumentar a razão Cd: Zn nestes órgãos. Dado que esta razão influencia o grau de absorção do Cd dos alimentos pelo próprio homem, torna-se necessário ter em atenção este risco adicional.

McLaughlin *et al.* (1999a) procuraram fazer uma análise de risco da acumulação de Cd nos tubérculos de batateira, relacionando-a com o teor de Cd extraído por diferentes métodos e a condutividade elétrica (C.E.) da água de rega, com base em amostras colhidas em 134 locais das principais regiões australianas de produção de batata. Aqueles autores concluíram que a probabilidade de se produzirem tubérculos excedendo $0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd de peso fresco (teor máximo permissível de Cd nas batatas, na Austrália) aumentava 50 % quando a C.E. da água de rega ultrapassava $3,0 \text{ dS} \cdot \text{m}^{-1}$ (água de grau 3, com restrições severas de uso).

2.1.2.5. Matéria orgânica do solo

A M.O. do solo é de uma natureza tão heterogénea que dificilmente pode ser tratada como um todo (McBride *et al.*, 1997).

Como já foi mencionado, porque o pH influencia a capacidade da M.O. complexar os elementos metálicos, torna-se difícil avaliar separadamente o efeito destes dois fatores.

Nos solos de reação ácida, a solubilidade do Cd é maioritariamente influenciada pela M.O. e pelos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (Taylor & McKenzie, 1966 cit. McLaughlin *et al.*, 1999b; Kabata-Pendias, 2001). Os compostos orgânicos dissolvidos permitem a existência, em solução, de uma quantidade de Cd superior à que existiria na sua ausência³. Nesses solos ácidos a adsorção do Cd à M.O. é fortemente reprimida. Por essa razão, o efeito protetor da M.O. presente nas lamas de depuração eventualmente aplicadas ao solo não parece funcionar nos

³ Alguns autores referem-se aos compostos orgânicos dissolvidos como matéria orgânica dissolvida (DOM = *Dissolved Organic Matter*) (Almås *et al.*, 2007))

solos com pH abaixo de 6, comparativamente com o que acontece nos solos de reação neutra (pH próximo de 7) (McBride, 2002).

Como foi atrás referido, a calagem, levando a um o aumento da concentração de Ca, promove a floculação dos compostos orgânicos dissolvidos, reduzindo a sua solubilidade e diminuindo, assim, a quantidade de metais em solução (Sauvé *et al.*, 2000a).

No entanto, a formação de complexos organometálicos estáveis não tem, com o Cd, a importância que assume no caso do Cu, por exemplo (Tills & Alloway, 1983 e Holm *et al.*, 1995 citados por McLaughlin *et al.*, 1999b). Assim, enquanto o Cu ou o Pb estão maioritariamente e estavelmente complexados com a M.O. (quando o pH deixa de ser muito ácido), no caso do Cd isso não acontece (Aualiitia & Pickering, 1986 cit. Almås *et al.*, 2000).

Almås *et al.* (2000) alertam que não se deve subestimar a importância dos complexos orgânicos com o Cd e Zn na solução do solo. Segundo eles, os ácidos fúlvicos formam complexos relativamente estáveis com estes dois metais, capazes de os manter em solução e de os mobilizar para as plantas ou mesmo para fora do perfil.

2.1.2.6. Efeito da própria planta

Pelas diferentes características que apresentam, nomeadamente no tipo de sistema radicular, as várias famílias vegetais, espécies ou mesmo cultivares da mesma espécie variam consideravelmente na sua capacidade de absorver e acumular os elementos que absorvem, bem como na sua deslocação para os diferentes órgãos da planta.

Consoante as famílias, a acumulação de Cd é fraca nas leguminosas, moderada nas gramíneas, liliáceas, curcubitáceas e umbelíferas ou forte nas quenopodiáceas, crucíferas, solanáceas e compostas (Jones & Johnston, 1989 cit. Mench & Baize, 2004).

Os coeficientes de transferência solo-planta são normalmente utilizados para comparar as diferentes culturas em igualdade de outras circunstâncias. Considera-se o coeficiente de transferência solo-planta como a razão entre o teor do elemento no órgão comestível da planta e o teor total desse elemento no solo.

Os coeficientes de transferência solo-planta são designados de *Transfer factor* segundo alguns autores (Podlesáková *et al.*, 2001) ou *soil-to-plant concentration factor*, segundo outros (DEFRA & Environment-Agency, 2002), ou *BioConcentrationFactor* (BCF), segundo outros (Swartjes *et al.*, 2007). Estes coeficientes de transferência não são constantes para um dado metal e uma dada espécie de planta mas variam, entre outros fatores, com as características do solo. Assim, devem ser essencialmente encarados como um indicador da capacidade de acumulação pela planta de um dado elemento vestigial (Swartjes *et al.*, 2007).

A Figura 2.9 apresenta a diferença de capacidade entre vários elementos vestigiais para as plantas, bem como a grande variabilidade do coeficiente de transferência entre espécies hortícolas (Swartjes *et al.*, 2007).

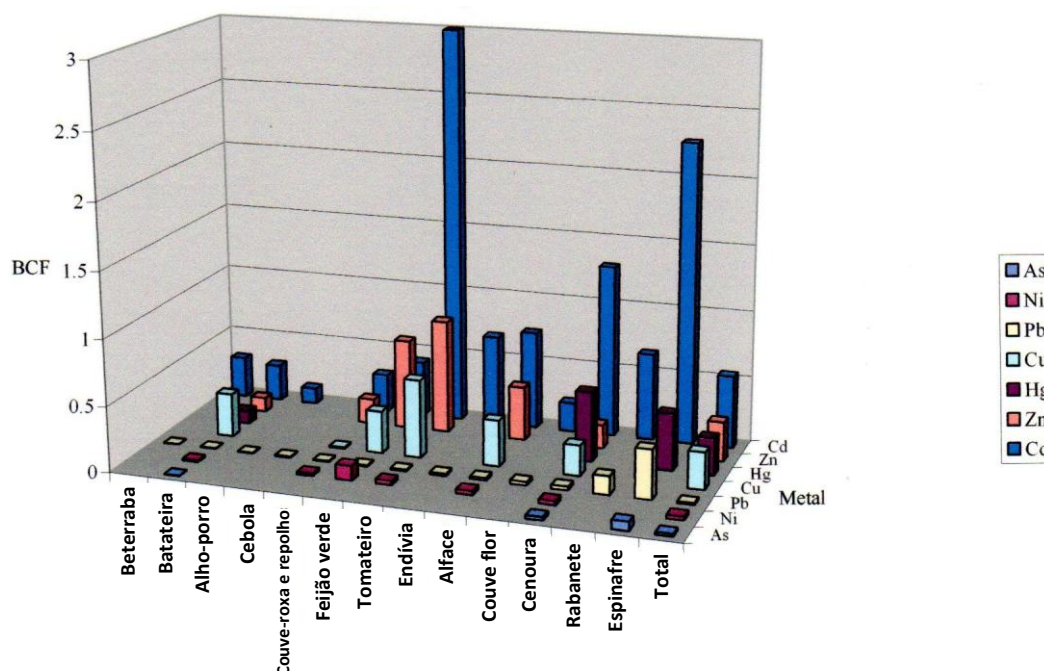


Figura 2.9 - Média geométrica do coeficiente de transferência solo – planta (BCF) para o As, Ni, Pb, Cu, Hg, Zn e Cd em várias espécies hortícolas, a partir da base de dados solo – planta do *National Institute for Public Health and the Environment* (RIVM), Países Baixos (adaptado de Swartjes *et al.*, 2007)

Muitas cultivares de trigo duro (*T. turgidum*) acumulam duas a três vezes mais Cd no grão do que as de trigo mole (*T. aestivum*) (Chaney *et al.*, 1996 e Li *et al.*, 1997 citados por Norvell *et al.*, 2000). Acumulam também outros elementos vestigiais, como o Cu, o Ni e o Zn (Baize *et al.*, 2003).

A maior capacidade acumuladora de Cd de algumas cultivares de trigo pode resultar do processo de melhoramento aplicado na seleção dessas variedades. Oliver *et al.* (1995), estudando a diferente capacidade acumuladora de Cd em várias cultivares de trigo ensaiadas na Austrália, observaram que duas das cultivares mais acumuladoras (cv. Reeves e cv. Kulin) tinham os mesmos progenitores. Estes autores sugeriram que os melhoradores de trigo, ao selecionarem as variedades com base nas características consideradas mais favoráveis, também selecionaram, inadvertidamente, a capacidade de acumular mais Cd.

Uma das causas da variação observada na acumulação de Cd pelas várias cultivares, de uma mesma espécie, é a diferente capacidade que estas têm de mobilizar esse elemento do solo para as suas raízes. Certas cultivares de trigo, acumuladoras de Cd, sintetizam compostos orgânicos de baixo peso molecular que, ao formarem complexos solúveis com o Cd, levam a um aumento da fração do elemento disponível na rizosfera (Krishnamurti *et al.* 1997, cit. Cieslinski *et al.*, 1998).

Estes últimos autores estudaram a produção e a composição de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (LMWOA) em 3 solos não contaminados, cultivados com duas cultivares de trigo duro, uma acumuladora (cv. Kyle) e outra pouco acumuladora de Cd (cv. Arcola). Observaram a presença de LMWOA extraíveis com água na rizosfera destas cultivares, maioritariamente compostos por ácido acético e ácido succínico. Mas na rizosfera da cultivar Kyle, acumuladora de Cd, havia ainda quantidades relativamente elevadas de LMWOA não solúveis e uma quantidade total de LMWOA superior à observada na cv. Arcola, sugerindo que estes LMWOA eram responsáveis pela maior disponibilidade de Cd na rizosfera e pela maior acumulação deste elemento na cultivar.

Uma outra causa da diferente acumulação de Cd pelas várias cultivares de uma mesma espécie parece ser a distinta capacidade que apresentam na mobilização do Cd dentro da própria planta, das raízes para a parte aérea. Este aspeto foi sugerido por Hart *et al.* (2006), ao estudarem o trigo duro, e também por Römken *et al.* (2009b) para o arroz. Analisando o teor de Cd nos grãos de arroz de 8 cultivares da subespécie *Japonica* e 4 cultivares da subespécie *Indica*, crescendo lado a lado em 19 arrozais, em Taiwan, aqueles autores verificaram que, para o mesmo teor de Cd no solo extraído pela água-régia $\{[Cd_{AR}]\}$, as variedades da subespécie *Indica* acumulavam muito mais Cd que as da subespécie *Japonica*, como se pode ver na Figura 2.10. Verificaram, ainda, que esta diferença de teor de Cd no grão já não se observava nas raízes: $30,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd, em média, nas raízes da subespécie *Japonica* e $30,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd nas da *Indica*.

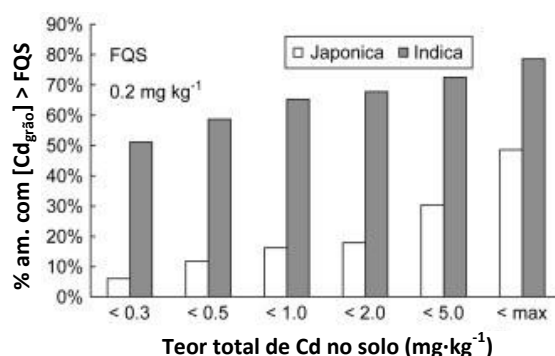


Figura 2.10 – Percentagem de amostras de arroz cujo teor em Cd no grão ultrapassa o valor limite (FQS) estabelecido pela OMS⁴ de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ no peso fresco, para diferentes intervalos de $[Cd_{AR}]$ no solo ($n = 3198$) (adaptado de Römken *et al.*, 2009b).

A escolha das cultivares com menor capacidade de acumulação de Cd nos órgãos comestíveis é uma das estratégias de minimização do Cd nos alimentos. Na Austrália, no âmbito da *National Cadmium Minimization Strategy for Agriculture*, foi estudada a acumulação de Cd nos tubérculos de uma grande variedade de cultivares comerciais de batateira, em 12 locais com diferentes condições edafoclimáticas. Para além das esperadas diferenças de acumulação entre cultivares, um dos aspetos salientado pelos autores foi o facto de nenhuma das cultivares apresentar concentrações de Cd nos tubérculos consistentemente elevadas ou consistentemente

⁴ Este limite é igual ao estabelecido pela União Europeia para os grãos de arroz no Reg. (CE) 1881/2006, modificado pelo Reg. (CE) 629/2008.

baixas, nos vários locais ensaiados. Embora as diferenças entre cultivares fossem significativas, as condições edafoclimáticas (tipo de solo, água de rega, clima, etc.) tinham um papel predominante na acumulação de Cd pelas cultivares comerciais ensaiadas (McLaughlin *et al.*, 1994b, resumo).

2.1.2.7. Condições ambientais

As condições climáticas, como a temperatura e humidade ambientais, controlam as taxas de transpiração das plantas e, consequentemente, o fluxo do movimento da água do solo para as raízes e o transporte no xilema. Estes fatores climáticos são de ter em conta, não na disponibilidade ambiental, mas na quantidade de elementos vestigiais efetivamente absorvida pela cultura. Tal é salientado não só em resultados de ensaios feitos em países quentes, mas também em países mais frios, como a Alemanha (Ingwersen & Streck, 2005) e a Holanda (Swartjes *et al.*, 2007).

Este facto implica um acréscimo de cuidado a ter na extrapolação de resultados da investigação entre países com condições edafoclimáticas contrastantes.

2.1.2.8. Efeito do tempo decorrido após a entrada do elemento no solo

Este efeito é reduzido no caso do Cd mas, sendo bastante importante na avaliação do risco ambiental dos elementos vestigiais, considera-se pertinente ser afluído.

Vários estudos demonstram que o efeito tóxico de um elemento vestigial é maior no solo recentemente enriquecido com esse elemento do que passado algum tempo. Este facto reflete-se na dificuldade de comparação dos efeitos obtidos em ensaios de laboratório com contaminação recente do solo, quando comparados com os efeitos dos mesmos elementos em locais historicamente contaminados (Spurgeon *et al.*, 2008).

O efeito do tempo reflete o resultado de uma série de processos – lixiviação, incorporação na matriz do solo e mudanças nas condições de oxidação-redução (Bodar *et al.*, 2005). Estudos levados a cabo com o Zn revelaram que, se este elemento tivesse sido incorporado no solo há mais de um ano, a sua biodisponibilidade seria apenas 1/3 da fração biodisponível no solo recentemente enriquecido (Smit *et al.*, 1997 e Smolders *et al.*, 2003, cit. Bodar *et al.*, 2005).

Este conceito do “efeito do envelhecimento” na diminuição da biodisponibilidade dos metais no solo foi incluído na avaliação de risco feita pela União Europeia para o Zn (EC-JRC-IHCP, 2010), decorrente do Reg. (CEE) n.º 793/93⁵. A diferença de toxicidade (para os organismos do solo) entre locais historicamente poluídos e solos recentemente enriquecidos – *lab-to-field factor*

⁵ Regulamento (CEE) n.º 793/93 do Conselho, de 23 de Março de 1993, relativo à avaliação e controlo dos riscos ambientais associados às substâncias existentes.

- foi tomada em conta dividindo por um fator de 3 o valor limite de Zn no solo (Zn adicionado, ou seja, não entrando em conta com o Zn naturalmente existente) acima do qual se observaram efeitos negativos nos organismos do solo (PEC_{add} – *predicted effect added concentration*) (Bodar *et al.*, 2005).

No entanto, no caso do Cd, essa diminuição da biodisponibilidade não parece ser evidente. De facto, McLaughlin *et al.* (1996) afirmam que a mesma “parece apenas diminuir lentamente, se é que efetivamente diminui”.

Embora raros, os ensaios de longa duração, em que se conseguiu manter em boas condições amostras de solo e de plantas colhidas ao longo dos anos, de modo a poderem ser reanalisadas simultaneamente, são uma boa base para avaliar esse efeito. Assim, McGrath *et al.* (2000), com base no *Market Garden Experiment*, em Woburn, Bedfordshire, Reino Unido, puderam acompanhar a variação temporal do teor total de Cd e Zn, bem como o teor extraível pelo $CaCl_2$ 0,1 M. O ensaio foi instalado em 1942 para avaliar o efeito de lamas e estrumes no aumento da fertilidade do solo para diferentes culturas hortícolas. As aplicações de lamas e lamas compostadas terminaram em 1961 e as de estrumes em 1967. O pH e o teor de carbono orgânico do solo também foram cuidadosamente monitorizados, apresentando os autores os resultados obtidos desde 1960 (pouco antes de terminarem as aplicações de lamas) até 1985. O solo era de textura areno-franca e com teores iniciais de 0,87 % de carbono orgânico e pH(H_2O) 6,0. Nos talhões que receberam lamas (com teores elevados de metais), os teores de Cd extraído por água-régia – $[Cd_{AR}]$ - e por $CaCl_2$ – $[Cd_{CaCl_2}]$ - aumentaram, chegando a atingir cerca de $22\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ Cd}_{AR}$, teor consideravelmente superior aos dos tratamentos experimentais que receberam fertilizantes minerais ou estrumes. Com o passar dos anos, embora a proporção $[Cd_{CaCl_2}] / [Cd_{AR}]$ variasse, não foi possível observar qualquer tendência para aumentar ou diminuir (ver Figura 2.11).

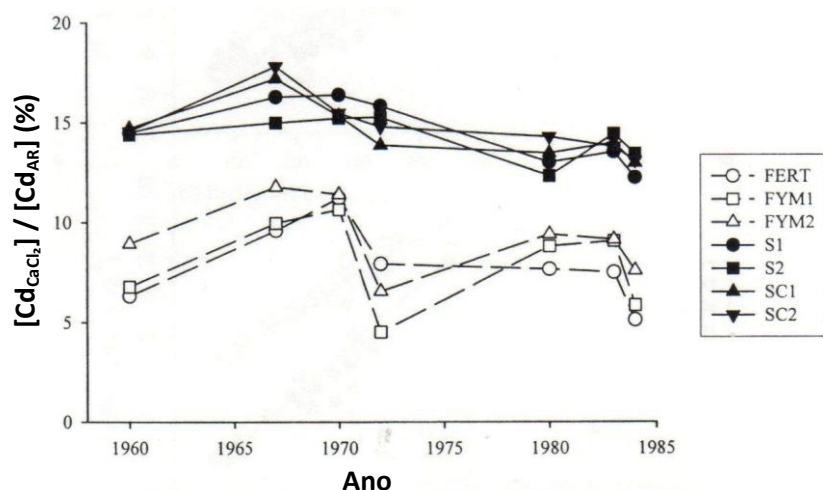


Figura 2.11 – Proporção do teor pseudototal de Cd extraído pelo $CaCl_2$ 0,1 M, em amostras de solo colhidas ao longo dos anos, no ensaio de longa duração de Woburn, Reino Unido. Tratamentos: FERT = fertilização mineral; FYM = estrumes (dois níveis); S = lamas de depuração (dois níveis); SC = lamas compostadas com palha (dois níveis) (adaptado de McGrath *et al.*, 2000)

McGrath *et al.* (2000) concluem que, com base neste ensaio e no período de tempo em análise, não se pode afirmar que a fração extraível e a biodisponibilidade do Cd e do Zn diminuem ou aumentam com o tempo. Chamam, ainda, a atenção para o facto de se terem observado - para a mesma cultura e cultivar - grandes diferenças na absorção do Cd entre os diferentes anos do ensaio, em parte atribuíveis às diferentes condições climáticas observadas, refletindo-se na disponibilidade de água do solo.

Noutro estudo de longa duração, realizado na Austrália, Hamon *et al.* (1998) avaliaram alterações no teor total e fitodisponível de Cd (este último calculado a partir da aplicação do ^{109}Cd) num solo que recebeu fertilizantes fosfatados durante 47 anos (1948 a 1995). O modelo que estes autores desenvolveram permitiu estimar que, no solo estudado, o Cd estava a ser fixado a uma taxa média de 1-1,5 % da quantidade total de Cd adicionada anualmente. Estes valores eram muito inferiores aos observados para o Zn, embora fossem suficientemente elevados, de acordo com os mesmos autores, para, a longo prazo, poderem conduzir à indisponibilidade de uma proporção significativa do teor total de Cd.

Na União Europeia, para além da avaliação do risco ambiental causado pelo Zn (já referido), outros metais, considerados prioritários, também foram avaliados, nomeadamente o Cd, o Cu, o Ni e o Pb. Para cada elemento e compartimento ambiental foi proposto um valor limite, designado de concentração previsivelmente sem efeitos (PNEC - *predicted-no-effect concentration*). No caso do solo, essa avaliação já incorporou resultados de uma série de estudos realizados, na década passada, no âmbito de um programa de investigação sobre a biodisponibilidade no compartimento terrestre. Smolders *et al.* (2009) resumem os principais resultados de um conjunto desses estudos e explicam como os mesmos foram utilizados pelos peritos para desenvolverem limites expressos em teor total no solo, mas em que a disponibilidade ambiental do elemento foi tida em consideração.

Segundo Smolders *et al.* (2009) a quantificação do fator de “lixiviação-envelhecimento do elemento no solo” (*leaching-aging factor, L/A factor*) foi um dos passos mais difíceis na avaliação do risco ambiental. Associaram os dois fatores, pois nos ensaios de campo com solos contaminados há muito tempo ao fator “envelhecimento” associa-se a lixiviação que naturalmente ocorre. O fator L/A é empregue da mesma maneira que o fator laboratório-campo já referido e os valores que foram propostos para a derivação dos PNECs são referidos na Tabela 2.2.

Assim, entre os elementos vestigiais analisados, o Cd é aquele para o qual se verifica menor diminuição da biodisponibilidade com o passar do tempo, após contaminação do solo.

Tabela 2.2 – Fator lixiviação/envelhecimento de cada elemento potencialmente poluente considerado no desenvolvimento do respetivo PNEC (Smolders *et al.*, 2009)

| Fator lixiviação-envelhecimento (L/A) | | |
|---------------------------------------|-----------|----------------------------|
| Zn ²⁺ | 3 | |
| Cu ²⁺ | 2 | |
| Ni ²⁺ | 1 - 3 | Aumentando em função do pH |
| Co ²⁺ | 1,1 – 3,5 | Aumentando em função do pH |
| Pb ²⁺ | 4,2 | |
| Cd ²⁺ | 1 | |

2.1.3. Controlo da disponibilidade ambiental do cádmio nos ecossistemas agrícolas

A redução da biodisponibilidade do Cd do solo para as culturas agrícolas ou, pelo menos, a diminuição da transferência deste elemento para a cadeia alimentar, pode ser efetuada com recurso a uma série de técnicas culturais, tendo em conta os fatores acima referidos. Este assunto é abordado com mais pormenor por Mench (1998), Mench & Baize (2004), Pushchenreiter *et al.* (2005), Singh *et al.* (2011), entre outros.

Neste âmbito, é importante o trabalho desenvolvido em certos países como a Austrália e a Nova Zelândia que, tal como foi referido na introdução, desenvolveram políticas de divulgação, junto dos produtores, das melhores práticas culturais e das culturas mais adequadas à minimização da transferência de Cd para a cadeia alimentar.

De uma maneira sumária, várias das medidas apontadas são:

1. A aplicação de corretivos alcalinizantes, medida tanto mais importante quanto maior a acidez do solo contaminado. No âmbito da estratégia australiana para a minimização do Cd, em solos com pH(H₂O) < 5,5 ou pH(CaCl₂) < 4,8 deverá ser efetuada a calagem para níveis de pH(H₂O) entre 6,2-6,7 ou para pH(CaCl₂) entre 5,5 – 6,0 (Warne *et al.*, 2007);
2. A aplicação de outros corretivos minerais, fornecedores de locais adicionais de fixação dos elementos vestigiais. Vários destes corretivos são subprodutos industriais, disponíveis a custos moderados, segundo Puschenreiter (2005). A sua ação é rápida e prolongada, mas devem ser usados apenas no caso de contaminações ligeiras com metais pesados e a sua aplicação renovada periodicamente para garantir a continuação do seu efeito imobilizante (Knox *et al.*, 2001 cit. Puschenreiter *et al.*, 2005). Pushchenreiter *et al.* (2005) destacam as zeolites, aluminossilicatos hidratados, considerando-os como dos corretivos mais eficazes para a redução da transferência de metais para as plantas;
3. A aplicação de corretivos orgânicos, cuja eficácia é muito dependente da qualidade da M.O. neles presentes. O efeito a longo prazo da aplicação de estrumes *versus* fertilizantes minerais NPK sobre os teores de Cd nas culturas agrícolas é visível no

ensaio de longa duração de Rothamstead, iniciado em 1860 (Jones & Johnston, 1989). Nesse ensaio, nos solos que receberam estrumes, o teor total de Cd foi aumentando ao longo do tempo. No entanto, a partir de 1877-1881, o teor e a exportação de Cd em todas as culturas, foi consistentemente superior nos tratamentos que receberam fertilizantes minerais. Essa diferença foi-se acentuando ao longo do tempo, pelo menos até 1985. Resultado semelhante é referido por Mench (1998) num ensaio de longa duração em Couhins, França;

4. O controlo da biodisponibilidade do Zn no solo, a fim de evitar a sua deficiência para a cultura;
5. O controlo do teor de cloretos na água de rega. No âmbito da estratégia australiana, acima referida, foram sugeridas as seguintes classes de risco de absorção de Cd em função do teor de cloretos na água de rega: risco baixo ($0-350 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cl}$); risco médio ($350-750 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cl}$); risco elevado ($>750 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cl}$) (Warne *et al.*, 2007);
6. O controlo do teor de Cd nos fertilizantes fosfatados;
7. A exploração de culturas com baixa acumulação de Cd nos órgãos comestíveis. Neste sentido, é desaconselhado o cultivo de alho ou de culturas hortícolas de folha, como os espinafres e a alface, nos solos contaminados, sendo de preferir as leguminosas (ervilha, feijão, trevo) e outros vegetais com baixa acumulação do elemento, como é o caso da cebola e o pepino. Entre os cereais, a ordem de

acumulação de Cd pode ser traduzida, segundo Herms & Tent, (1983 cit. Coullery, 1997) por aveia > trigo > cevada > centeio. A Figura 2.12 mostra, como exemplo, uma imagem elucidativa apresentada aos agricultores e técnicos australianos (Warne *et al.*, 2007);

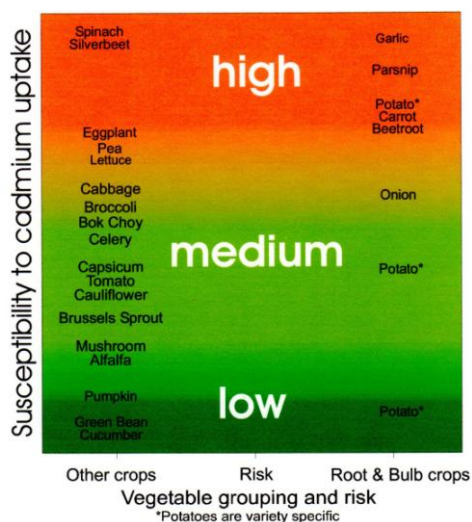


Figura 2.12 – Agrupamento de culturas em função do risco de acumulação de Cd. Figura apresentada em folheto de divulgação sobre a gestão do Cd nos vegetais, no âmbito da estratégia australiana para a minimização do Cd, que decorreu entre 2000 e 2006 (Warne *et al.*, 2007)

8. Para uma mesma espécie o emprego de cultivares com menor taxa de acumulação deste elemento vestigial;
9. A exploração, nos solos contaminados, de culturas industriais, usadas na produção de perfumes (como a alfazema), fibras (linho, algodão, cânhamo) ou biocombustíveis;

Em Portugal têm sido feitos vários estudos sobre a aplicação de corretivos minerais ou orgânicos, a maioria deles relacionados com a recuperação de solos contaminados de origem mineira (Cordovil *et al.*, 1999; Fernandes *et al.*, 1999; Alvarenga *et al.*, 2007; 2008a; 2008b; 2008c; 2008e; Santos *et al.*, 2010; de Varennes *et al.*, 2011).

Em súmula:

- Neste trabalho de avaliação do Cd dos solos disponível para as plantas aborda-se a disponibilidade ambiental, ou seja, a fração do Cd potencialmente disponível para os organismos por processos de desorção comandados por reações físico-químicas. É essa que se pretende avaliar, por meio de métodos químicos. No entanto, pode por vezes ser referida a palavra biodisponibilidade. Nesse caso, está a aplicar-se o conceito referido por Peijnenburg *et al.* (2007) e não o conceito mais abrangente dado pela Norma ISO 11074:2005;
- Dos vários parâmetros do solo o pH é aquele que mais influencia a disponibilidade ambiental do Cd que é relativamente elevada nos solos ácidos, como acontece com os restantes catiões metálicos;
- O efeito do pH é mais visível na disponibilidade ambiental – medida pela análise com um extratante neutro - do que na biodisponibilidade ambiental, medida pela fração do Cd que é absorvida pela cultura;
- A M.O. tem um efeito menor na biodisponibilidade do Cd do que noutros catiões como o Cu, com os quais forma complexos estáveis;
- Nos solos com C.E. elevada ou irrigados com águas com teores elevados de cloretos, é maior o risco de absorção de Cd pela planta e de translocação deste elemento para a parte aérea;
- O coeficiente de transferência solo – planta é significativamente maior no Cd que noutros elementos potencialmente contaminantes, como o As, Ni, Pb, Cu, Hg e Zn;
- As várias culturas agrícolas diferem muito na sua capacidade de absorver e acumular Cd nos órgãos comestíveis: as culturas hortícolas de folha (como os espinafres e a alface) têm uma suscetibilidade de acumular aquele elemento superior à das leguminosas (ervilha, feijão, trevo) e outros vegetais como a cebola. Entre os cereais, a ordem de acumulação de Cd é aveia > trigo > cevada > centeio;
- No entanto, a suscetibilidade de acumular o Cd pode variar bastante dentro da mesma espécie, como acontece no arroz e no trigo, aspeto que deve ser tido em conta, dada a elevada importância destas culturas para a alimentação humana;
- De entre os elementos vestigiais analisados, o Cd é aquele para o qual se verifica menor diminuição da biodisponibilidade com o passar do tempo, após contaminação do solo;
- Existe um conjunto de medidas e técnicas culturais que podem ser divulgadas e implementadas no sentido de diminuir a disponibilidade ambiental do Cd e a transferência deste elemento para a cadeia alimentar;
- Na avaliação da qualidade do solo, o teor total, ou pseudototal do elemento, deveria ser complementada com indicadores adicionais de mobilidade dos metais e consequente risco ecotoxicológico. Consideramos que uma boa aproximação seria possível com a utilização do valor do pH do solo, dado que este parâmetro, para além do Cd total, foi o que apresentou maior influência na mobilidade do Cd;

2.2. Métodos de análise química do teor de cádmio no solo

A análise de terra relativamente ao Cd ou outros elementos vestigiais é um processo dinâmico, em contínua evolução, com o objetivo de melhorar a avaliação do risco para a saúde humana e para o ambiente associado à presença destes elementos no solo (McLaughlin *et al.*, 2000).

Nas últimas décadas foram propostas e modificadas uma série de metodologias de análise química para avaliação dos teores extraíveis de elementos vestigiais no solo. Na opinião de McLaughlin *et al.* (1999b, cit. 2000), um método de análise que permita diagnosticar e prever os riscos de contaminação do solo com Cd, ou outro elemento vestigial, deve ter, idealmente, as seguintes características:

- Ser relativamente simples, barato e robusto;
- Ser calibrado em condições de campo e com uma boa variedade de solos;
- Ser validado por outra instituição que não apenas a que o propõe;
- Deve ter em conta os principais fatores ambientais que afetam a concentração desse elemento vestigial na planta ou a reação das plantas ou organismos a essa contaminação;
- Para fins de diagnóstico, o método de análise deve ser realmente um bom indicador. Ou seja, o resultado da análise de terra feita antes da instalação da cultura deve estar correlacionado com o teor na planta à colheita (pois no caso do Cd o que mais preocupa é a contaminação da cadeia alimentar) ou com a reação da planta (diminuição do crescimento, por exemplo). McLaughlin *et al.* (2000) salientam que este critério é importante no caso do Cd e em culturas regadas, pois não só o pH, a C.E. e o teor de Cl podem variar acentuadamente ao longo do período de crescimento da cultura, mas também as práticas culturais podem alterar a distribuição e/ou a concentração do Cd no solo, bem como a forma de desenvolvimento do sistema radicular.

Sendo o solo uma mistura complexa de fases sólida, líquida e gasosa e biótica (Costa, 1973), a colocação em solução dos elementos metálicos que se pretendem analisar baseia-se em diferentes tipos de reação, variando com o tipo de extratante, nomeadamente:

- Dissolução – das fases sólidas do solo (óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos, silicatos, etc.) e libertação dos elementos metálicos nelas presentes. São exemplo de extratantes que atuam por esta forma os ácidos fortes como o HF, o HClO₄ e o H₂SO₄;
- Complexação – formação de complexos com os elementos metálicos suficientemente fortes para competirem com as ligações existentes nos complexos argilo-húmicos ou outros. São exemplo de extratantes que atuam maioritariamente por esta forma o DTPA⁶ e o EDTA⁷;

⁶ DTPA - Ácido dietilenotriaminopentacético

⁷ EDTA - Ácido etilenodiaminotetracético

- Desorção e troca iônica – remoção do elemento metálico adsorvido nas superfícies de troca do solo por ação de massa resultante da adição de um cátion em concentração suficientemente elevada. São exemplo de extratantes que atuam por esta forma os sais neutros (como o NaNO_3 , NH_4NO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2) e as resinas de troca iônica;
- Oxidação redução – os agentes redutores dos óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, promovem a sua solubilização e consequente libertação dos elementos metálicos a eles associados. É o caso da hidroxilamina acidificada ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), ou do ácido oxálico. Por outro lado, o peróxido de hidrogénio e as soluções ácidas concentradas, empregues a quente, são agentes oxidantes da M.O. do solo, libertando em maior ou menor grau os elementos metálicos nela retidos (McLaughlin *et al.*, 2000).

Frequentemente, um dado extratante atua por várias formas. Assim, por exemplo, nas soluções salinas neutras com Cl existe um efeito adicional de complexação do Cd, Hg ou Mn que promove a desorção destes elementos metálicos conduzindo a teores extraíveis superiores aos dos outros sais neutros.

A avaliação da fertilidade do solo para as culturas agrícolas, bem como a caracterização pedológica, foram os motores originais do desenvolvimento de diferentes métodos de análise de terras. Mais tarde, começaram também a ser muito utilizados para a avaliação da potencial mobilidade dos elementos – principalmente potencialmente contaminantes - para outros compartimentos, como as águas subterrâneas, ou a sua disponibilidade para os organismos do solo ou para os humanos (Rauret, 1998).

A análise de terra, relativamente ao Cd ou a qualquer outro metal pesado, pode tomar várias formas, consoante o objetivo que se deseja alcançar, por um lado, e a capacidade analítica disponível, por outro. Ure (1996) apresenta uma tabela simplificada com os tipos de análise de solo e o seu objetivo que se reproduz na Tabela 2.3.

Sendo a análise química composta por duas fases – a de extração e a de determinação – verificou-se, ao nível da determinação, uma grande evolução nas últimas décadas. Na década de 80, a espectrofotometria de absorção atómica com atomização em chama (FAAS) foi dando lugar à absorção atómica com forno de grafite (GFAAS), oferecendo limites de deteção bastante mais baixos (embora apresentando pior tempo de realização da análise) e à espectrofotometria de emissão de plasma com detetor ótico (ICP-OES, também designado de ICP-AES), com menor sensibilidade que a GFAAS, mas com determinação muito mais rápida. Nos anos 90, a espectrofotometria de emissão de plasma com detetor de massa (ICP-MS) começou a difundir-se, primeiramente na análise de águas e depois gradualmente noutras matrizes, com a vantagem de associar a rapidez da análise aos baixos limites de quantificação (Butler *et al.*, 2010). No entanto, a sua adoção nos laboratórios de análise de solo tem sido dificultada pelo elevado custo deste equipamento.

Tabela 2.3 - Tipos de análise do solo e seu objetivo (Ure, 1996)

| Tipo de análise | Método de análise | Objetivo da análise |
|---|---|---|
| Total | Dissolução com HF; Fusão com LiBO ₂ ; XRF ⁸ ; GDMS ⁹ | Levantamento de solos; Prospeção geológica; Caracterização da rocha mãe |
| Pseudototal (sem destruição dos silicatos) | Ácidos fortes: Água-régia HNO ₃ 2 M | Avaliar a extensão da poluição acumulada; Avaliar o teor potencialmente disponível do contaminante |
| Especiação [#] I – fração de troca, móvel, disponível para as plantas ou outros organismos, etc. | Extração única | Previsão da deficiência ou toxicidade; Avaliação do estado do solo quanto a um dado elemento |
| Especiação II – formas do elemento vestigial e constituintes do solo aos quais ele está associado | Extração única ou sequencial | Avaliação da mobilidade potencial do elemento no solo; Avaliação da fração do elemento associada aos vários constituintes do solo |

Nota: [#] Entende-se aqui especiação no sentido lato, tal como proposto por Ure *et al.* (1995), ou seja, não tendo em conta o arranjo molecular ou o grau de oxidação do elemento mas sim a função (“disponível para as plantas”, ex.) ou forma (“de troca”, ex.) em que ele se encontra

A complexidade química, física e biológica do solo, a complexidade da relação solo-planta, a par da evolução da capacidade analítica, são as principais razões para a existência de um número tão alargado de métodos analíticos que procuram avaliar a disponibilidade de um mesmo elemento para as culturas agrícolas. Da existência desse número alargado de métodos analíticos resulta a necessidade de os comparar, procurando avaliar qual (ou quais) o(s) que melhor se adapta(m), por exemplo, a condições pedoclimáticas específicas de uma região, ou a um grupo de culturas agrícolas mais importantes.

No estudo e comparação de métodos de análise de elementos vestigiais, os ensaios em vaso são, à semelhança do que acontece com os nutrientes, uma das primeiras abordagens normalmente efetuadas, pela facilidade que têm de permitir controlar mais facilmente uma série de variáveis ou, pelo menos, de as harmonizar para as várias culturas e os vários solos em estudo. Pretende-se que estes sejam representativos de uma dada região ou suficientemente variados nos parâmetros que mais afetarão a biodisponibilidade do elemento em questão. Dada a pequena quantidade de terra normalmente disponível para a cultura, neste tipo de ensaios, torna-se bastante crítico o domínio da quantidade de água e nutrientes fornecidos à planta, para que não falem nem estejam em desequilíbrio. Também a extrapolação para as condições reais de campo tem que ser feita com muito cuidado. Logan & Chaney (1983 cit. Chaudri *et al.*, 2001) referem que nos ensaios em vasos as concentrações de metais nas plantas podem ser 1 a 5 vezes superiores aos respetivos teores em ensaios de campo.

Os ensaios de campo são mais raramente encarados como primeira abordagem no estudo e comparação de métodos. Têm a vantagem de permitir à planta explorar um maior volume de solo, em condições mais reais portanto, e assim permitir mais facilmente prolongar o período de

⁸ XRF – Espectrometria de Fluorescência de raios-X;

⁹ GDMS - *Glow Discharge Mass Spectrometry* = Espectrometria de massa por descarga luminosa;

crescimento da cultura, colher e analisar os órgãos comercialmente explorados (grãos, frutos, tubérculos, etc.) quanto aos teores dos elementos vestigiais em estudo. Tal permite a comparação com valores limite desses elementos contaminantes fixados pela legislação relativa à qualidade dos alimentos. No entanto, os ensaios de campo também têm as suas limitações, das quais apenas se abordará uma, salientada por Baize (2009a): muitos campos experimentais são pedologicamente heterogêneos, pelo menos no que diz respeito ao seu teor inicial em elementos vestigiais, o que, frequentemente, só é conhecido após a instalação ou durante o decorrer do ensaio, pelo que esta variabilidade espacial deve ser acautelada logo na fase inicial do projeto.

Outra abordagem frequentemente levada a cabo no estudo e comparação de métodos de análise para elementos vestigiais é a colheita, em vários locais dispersos por uma dada região em estudo, de pares de amostras de solo-planta (geralmente uma espécie): batateira (McLaughlin *et al.*, 1994a, 1997); arroz (Zhang *et al.*, 2010; 2011); planta do chá (Zhang *et al.*, 2006); milho e trigo (Sillanpää & Jansson, 1992). Nalguns destes casos, a colheita das amostras de solo e plantas é frequentemente efetuada ao mesmo tempo, ao contrário do que é habitualmente realizado na análise para avaliação da fertilidade do solo, em que a colheita do solo é feita antes da instalação da cultura.

Nos estudos de comparação de métodos de análise de terra, o teor dos elementos vestigiais extraídos pelos diferentes métodos é, geralmente, comparado com o teor na planta desses elementos, frequentemente na parte aérea. Este tipo de abordagem é adequado ao caso do Cd, elemento com maior mobilidade no interior da planta, quando comparado com outros elementos vestigiais. Mas, quando o elemento fica facilmente retido nas raízes, como é o caso do Pb ou do Cu, é mais útil usar um outro indicador que não o seu teor na parte aérea, como seja, por exemplo, a produção relativa da cultura.

Geralmente, procura-se obter uma relação linear entre aquelas duas variáveis (teor extraído do solo *versus* teor na planta) ou uma relação curvilínea (teor extraído *versus* produção relativa), sendo a qualidade do ajustamento obtido avaliada pelo coeficiente de correlação (r) ou de determinação (r^2) ou ainda pela percentagem de variação ($100 \times r^2$) (Raij, 1998). Nalguns estudos a correlação é feita após a transformação logarítmica dos dados, a fim de obter a normalidade dos dados e homogeneidade de variâncias na análise estatística, facto que deve ser tido em consideração na comparação dos estudos feitos por diferentes autores, pois os erros absolutos podem ser mais elevados do que parecem, mesmo quando os coeficientes de determinação são elevados (McLaughlin *et al.*, 2000)

Dado que para um mesmo extratante, as variações nas técnicas operatórias levam a diferenças nas quantidades extraídas dos elementos vestigiais, facto que será abordado noutra secção deste trabalho, procurou-se recolher informação sobre as técnicas usadas pelos vários autores. No entanto, nalguns casos, essa informação é muito parca, senão nula, mesmo em trabalhos de comparação de métodos, o que dificulta a confrontação dos resultados obtidos em diferentes estudos.

Na comparação dos diferentes estudos feitos com um mesmo extratante, torna-se ainda necessário, ter em consideração outros fatores que afetam os resultados obtidos, designadamente:

- A variabilidade do grupo de solos escolhidos, nomeadamente quanto ao elemento em estudo;
- A utilização de solos não contaminados ou de solos contaminados;
- O facto de nos solos contaminados a contaminação ser recente e devida à utilização de sais com o elemento em estudo, ou ter ocorrido já há mais tempo;

Nos primeiros estudos que se efetuaram sobre a disponibilidade do Cd para as culturas, os solos em estudo eram enriquecidos com Cd em concentrações muito superiores aos teores habituais deste elemento no solo: enriquecimentos de 100 mg·kg⁻¹ (John, 1972), 160 mg·kg⁻¹ (Mahler *et al.*, 1980), 640 mg·kg⁻¹ (Bingham *et al.*, 1975), e mesmo 5000 mg·kg⁻¹ (Prokop *et al.*, 2003), por exemplo. Por vezes a justificação dada era de que os ensaios tentavam simular os teores observados em solos contaminados com Cd de zonas industriais (John *et al.*, 1972a).

É importante referir que na correlação entre o teor de Cd na planta e o teor no solo existem alguns fatores a ter em conta que podem afetar essa correlação e que estão relativamente fora do controle experimental. Um desses fatores é que o Cd está disponível através de duas fontes: o solo e a deposição atmosférica, sendo difícil estimar a contribuição relativa dessas duas fontes, particularmente em zonas industriais suscetíveis de darem origem a deposições atmosféricas importantes do elemento. Segundo Hovman, Tjell & Mosbaek (1983) e Christensen (1983), ambos citados por Sillanpää & Jansson, 1992, entre 20 a 60 % (30 % em média) do teor de Cd da planta pode ter origem atmosférica. Crê-se que estes valores tenham diminuído, pelo menos na Europa, com o decréscimo observado na deposição atmosférica de Cd, desde a década de 80. Sillanpää & Jansson (1992), no levantamento que fizeram em 30 países, quanto aos teores de Cd no solo e em plantas de trigo e de milho, observaram teores de Cd mais elevados nas plantas colhidas em áreas industrializadas. Afirmam, mesmo, que o milho, tendo folhas mais largas, absorveria mais Cd através do ar que o trigo, observação que era confirmada pelos teores mais elevados de Cd no milho proveniente de países industrializados como a Bélgica, a Hungria e a Itália.

Procurar-se-á, nos pontos seguintes e sempre que possível, incluir informação relativa a:

- Intervalos de variação dos teores de Cd extraível no conjunto dos solos analisados pelos diferentes autores;
- Identificar os estudos em que tenha havido contaminação recente dos solos com sais dos elementos metálicos, só os referindo quando tal se afigure importante do ponto de vista de análise histórica da utilização do extratante em causa. A este propósito, convém, no entanto, mencionar que no relatório de avaliação de riscos feito pela Comissão Europeia para o óxido de Cd e Cd metálico, é referido que, em estudos de absorção de Cd pelas plantas empregando isótopos deste metal, se observou que o Cd²⁺ recentemente adicionado, era menos de duas vezes mais disponível que o Cd já existente no solo. Por essa razão, naquela avaliação de riscos, foi considerado que “as diferenças de biodisponibilidade entre, por um lado, os sais

de Cd^{2+} recentemente adicionados e, por outro, o Cd já existente no ambiente ou adicionado como pó de Cd elementar ou pó de óxido de Cd, são demasiado pequenas para que a fonte de Cd seja tida em consideração na avaliação do risco deste elemento no compartimento solo” (Pakalin *et al.*, 2008);

- Valores limite propostos pelos diferentes autores para os métodos estudados ou existentes na legislação ambiental relativa à proteção do solo de diferentes países;

É ainda de referir que os métodos de análise do solo relativamente aos elementos vestigiais (e não só) podem ser reunidos em dois grandes grupos:

- Métodos de extração única, nos quais em cada amostra se emprega apenas uma solução extratante, que pode ser de natureza muito diversa;
- Métodos de extração sequencial, nos quais uma mesma amostra de terra vai sendo sujeita a extrações progressivas por diferentes soluções.

2.2.1. Extração única e extração sequencial: objetivos

Uma das utilizações mais alargadas da análise do solo tem sido o isolamento de um dado elemento, associado a uma função específica, como por exemplo “disponível para as plantas” e que pode estar presente em várias formas químicas e numa ou mais fases do solo (Ure, 1996). Este tipo de análise socorre-se, geralmente, de uma única solução extratante (que se procura que esteja bem correlacionada com a função à qual é associada), sendo então designada de extração única.

Por outro lado, em estudos de poluição ambiental, interessa, muitas vezes, conseguir avaliar simultaneamente a disponibilidade ambiental de um dado poluente no solo a curto e a longo prazo. Para isso, é necessário quantificar a proporção desse elemento que está associada às várias fases do solo e, logo, mais ou menos energeticamente retido. Com base nesse conhecimento é que se poderá avaliar o risco do elemento vir a ser mobilizado pela alteração de condições no solo (nomeadamente o pH e o potencial redox) ou por alterações do seu uso, fornecendo, assim, informação útil na avaliação do destino destes poluentes (Davidson *et al.*, 1998; Rao *et al.*, 2008).

Os métodos de extração única não permitem efetuar tal avaliação, sendo necessária a combinação de várias soluções extratantes, sucessivamente mais fortes ou específicas para diferentes fases. Os métodos de extração sequencial foram desenvolvidos nesse sentido: uma mesma amostra de terra é sujeita a várias extrações, sendo o resíduo da primeira usado como material para a segunda extração e assim por seguinte. A fase do solo atacada por cada extratante é restringida pela extração precedente e tornada, assim, mais específica (Rao *et al.*, 2008).

Inicialmente, as extrações únicas eram predominantemente empregues na análise de solos e as extrações sequenciais na análise de sedimentos (Peijnenburg *et al.*, 2007) procurando-se, neste último caso, avaliar o possível efeito das operações de dragagem e o comportamento dos

elementos vestigiais em águas estuarinas ou sistemas lacustres com fase anóxica (Tessier *et al.*, 1979).

Alguns dos extratantes usados na extração única são também usados, de forma coordenada com outros, na extração sequencial.

O uso de um único extratante é muito atrativo para um laboratório de análise de solos, pelo facto de permitir mais facilmente a extração simultânea de uma série de elementos, a automatização do processo e a poupança em reagentes e tempo. Por ser mais simples, é também mais facilmente reproduzível e leva a menos erros experimentais que a extração sequencial (Peijnenburg *et al.*, 2007). No entanto, a falta de uniformidade nos procedimentos empregues para um mesmo extratante (razão solo: solução, tempo e velocidade de agitação, por exemplo) torna difícil a comparação dos resultados entre vários laboratórios e autores, o que é apontado por Pueyo *et al.* (2004) como sendo o principal problema dos métodos de extração única. Cremos que essa falta de uniformidade resultará, em parte, de muitos dos trabalhos científicos fornecerem informação incompleta sobre os passos essenciais do procedimento laboratorial.

Peijnenburg *et al.* (2007), ao abordarem a extração sequencial, afirmam que, em geral, a comparação entre extração sequencial e extração única revela desvios grandes nos resultados das duas técnicas. Estes autores consideram pouco útil a existência de um grande número de fases de extração sequencial. Afirmam ainda que, quando o que está em estudo é a biodisponibilidade, a extração sequencial não se revela vantajosa relativamente à extração única. São precisos vários passos de extração para se avaliar a fração biodisponível, enquanto na extração única basta apenas um passo para esse objetivo ser alcançado. Do ponto de vista do procedimento operativo, a extração sequencial é mais complexa (Pierzynski, 1998, chama-lhe mesmo mais fastidiosa) e tem uma maior probabilidade de acumular de erros, pois a mesma amostra é submetida a múltiplas extrações.

Ure *et al.* (1993) afirmam que na extração sequencial a principal dificuldade prática na seleção dos extratantes é evitar que se sobreponham no ataque das várias fases do solo em que os elementos vestigiais se encontram, pois nem sempre um dado extratante é tão específico que ataque apenas as fases do solo definidas pelo operador. Outra desvantagem da extração sequencial é o facto de alguma proporção dos metais postos em solução durante a extração de umas fases (troca, ligados aos carbonatos, ligados aos óxidos de Fe e Mn, ligados à M.O.) serem readsorvidos por outras fases durante o processo de extração sequencial (Shan & Bin, 1993, cit. Davidson *et al.*, 1998). No entanto, esta última limitação é de menor importância em concentrações da ordem dos $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, em amostras reais (Belzile *et al.*, 1989 cit. Davidson *et al.*, 1998).

Apesar destas limitações, a extração sequencial pode ser usada para estimar a quantidade dos poluentes ambientais presentes nas várias frações do solo e que poderá vir a ser mobilizada pela alteração de condições no solo, como já se referiu. Também tem sido encarada com interesse nos estudos de remediação *in situ* de solos contaminados, para avaliar o efeito de

diferentes corretivos na maior ou menor imobilização dos elementos contaminantes, comparando a distribuição desses elementos nas várias frações do solo, antes e depois da correção (Pierzynski, 1998; Murakami *et al.*, 2007).

Uma aproximação alternativa à extração sequencial e que procura responder à necessidade de avaliar a biodisponibilidade (ou disponibilidade ambiental) a curto e a longo prazo de um dado elemento no solo é a realização, em tomas distintas do solo, de duas análises diferentes:

- Uma, procurando avaliar a biodisponibilidade atual, ou disponibilidade ambiental a curto prazo, geralmente pelo emprego de um extratante fraco;
- A outra, procurando avaliar a fração potencialmente biodisponível, ou mobilizável, utilizando para isso um extratante mais forte. Para esta segunda fração – e no caso dos metais pesados - a norma ISO 17402:2008 propõe a extração com ácidos diluídos.

Essa aproximação é a seguida, por exemplo, na universidade de Wageningen cujos investigadores, como se mencionou na introdução a este trabalho, propuseram a fração diretamente disponível e a fração reativa como sendo aquelas que a curto e a médio prazo disponibilizam à planta os elementos (Figura 2.13).

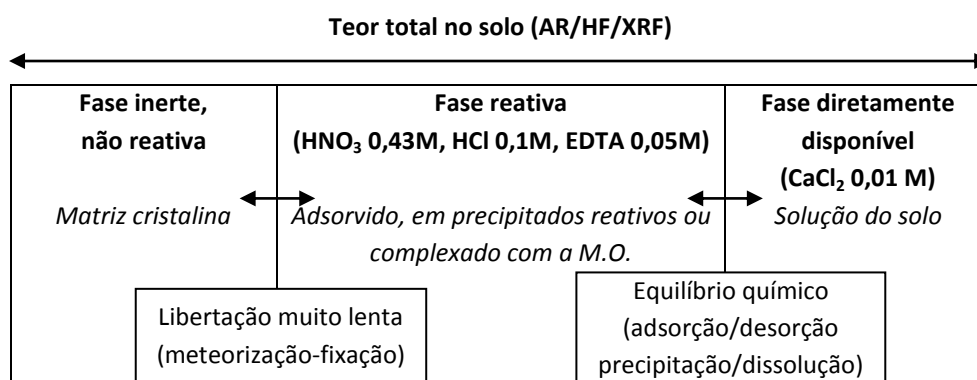


Figura 2.13 – Modelo conceptual descrevendo as frações dos elementos vestigiais no solo, de acordo com a sua disponibilidade para as plantas e os organismos do solo. (adaptado de Römken *et al.*, 2009a).

De seguida abordar-se-ão com mais pormenor os vários métodos de extração única.

2.2.2. Métodos de extração única de utilização mais comum

Os métodos de extração única, tal como anteriormente referido, utilizam apenas uma solução extratante para colocar em solução o elemento presente numa ou várias fases do solo, idealmente numa quantidade e de uma forma que esteja relacionada com o fim em vista, com uma dada função (Peijnenburg *et al.*, 2007), nomeadamente com a quantidade de elemento disponível para a planta.

Amacher (1996) e Peijnenburg *et al.* (2007) consideram que existem três tipos de abordagem para medir a disponibilidade de um dado elemento para as plantas:

- A primeira contempla a obtenção da solução do solo e a medição direta da atividade iônica do elemento vestigial nessa solução, ou a modelação da atividade a partir, entre outros parâmetros, da concentração do elemento na solução do solo. A atividade iônica é assumida como uma medida da disponibilidade do elemento para as raízes da planta;
- A segunda prevê a determinação da quantidade do elemento vestigial disponível para a planta por diluição isotópica (Fuji & Corey, 1986 cit Amacher, 1996) ou por emprego de um extratante que, podendo ter maior ou menor força, interessa que esteja bem correlacionado com a quantidade do elemento extraído do solo pela(s) cultura(s);
- A terceira através da determinação da quantidade do elemento vestigial disponível para a planta por meio de dispositivos que mimetizam a capacidade das raízes da planta extraírem da solução do solo o elemento vestigial em questão. Exemplo desses dispositivos são as resinas de troca iônica. Também aqui é necessário que o tipo de resinas utilizado esteja bem correlacionado com a fração fito disponível do elemento vestigial;

Nesta dissertação será dada especial atenção às metodologias que mais facilmente podem ser adotadas em situação de rotina na avaliação da biodisponibilidade ou da ecotoxicidade dos elementos vestigiais nos solos.

A pesquisa de métodos que avaliem o teor de Cd disponível para as plantas tem envolvido um variado leque de extratantes, principalmente ácidos fracos, sais neutros e agentes complexantes, em variadas concentrações. Como já foi referido anteriormente, a capacidade analítica disponível em cada época para a determinação do Cd nesses extratos influenciou, em parte, a opção por alguns dos extratantes.

Esses métodos foram frequentemente adaptados da análise dos micronutrientes para os outros elementos metálicos, tentando os vários autores calibrá-los e validá-los, através de ensaios, correlacionando o teor extraído pelo método em análise com a absorção pelas plantas, o crescimento destas ou a produção relativa. Ure (1996) apresenta alguns exemplos desses extratantes e dos elementos metálicos e culturas agrícolas para os quais foram testados, sem referir os autores dos estudos (Tabela 2.4):

No entanto, nem sempre a avaliação do teor extraível de elementos vestigiais é feita com recurso a estudos envolvendo a análise do solo e da planta, ou seja, numa ótica de biodisponibilidade. Alguns autores comparam métodos de extração entre si, relacionando os resultados obtidos com as características dos solos e a concentração total desses elementos (Moral *et al.*, 2002; Pueyo *et al.*, 2004). Neste tipo de estudo, é necessário ter em conta que o

extratante “mais eficaz” ou que extrai quantidades mais elevadas não é, necessariamente, aquele que melhor está relacionado com o teor disponível para a planta.

Tabela 2.4 - Alguns extratantes empregues para avaliar a absorção pelas plantas dos elementos vestigiais (Ure, 1996)

| Extratante | Elemento | Culturas estudadas |
|--|-------------------------|---|
| Água | Cd, Cu, Zn | Trigo, alface |
| EDTA 0,05 M | Cd, Cu, Ni, Pb, Zn | Culturas arvenses |
| | Se, Mo | Culturas protegidas (estufa) |
| DTPA [§] | Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn | Feijoeiro, alface, milho, sorgo e trigo |
| Ácido acético 2,2 % v/v | Cd, Co, Cr, Ni, Pb e Zn | Culturas arvenses, pastagens e forragens |
| Acetato de amónio 1 M a pH 7 | Mo, Ni, Pb e Zn | Pastagens e forragens, aveia, arroz, sorgo, beterraba |
| Acetato de amónio 0,5 M + EDTA 0,02 M* | Cu, Fe, Mn e Zn | Trigo |
| Cloreto de cálcio 0,05 M | Cd e Pb | Hortícolas |
| Nitrato de sódio 0,1 M | Cd e Pb | Hortícolas |
| Nitrato de amónio 1 M | Cd e Pb | Hortícolas |

[§] DTPA - Ácido dietilenotriaminopentacético 0,005 M + Trietanolamina 0,1 M + CaCl₂ 0,01 M

* Crê-se que Ure se refere ao AAAC-EDTA desenvolvido por Lakanen e Ervö (1971)

O agrupamento destes extratantes pode ser feito pela natureza do reagente utilizado mas, também aqui, o número e designação dos grupos variam bastante.

Embora todos os extratantes referidos na Tabela 2.4 tenham sido considerados em variados estudos, o aumento da capacidade analítica para detetar quantidades cada vez mais pequenas de elementos, o reconhecimento de que o pH do solo influencia a disponibilidade dos elementos e a evidência crescente de que é a fração de troca que melhor está relacionada com a absorção de nutrientes e de outros elementos pelas plantas, levou a que se direcionassem progressivamente os estudos para soluções extrativas cada vez menos agressivas (Häni & Gupta, 1983; Morgan & Alloway, 1984 cit. Jackson & Alloway, 1991a; Barber, 1984 cit. Kabata-Pendias, 2004).

Assim, as soluções extrativas que hoje em dia parecem ser mais consensuais para avaliação da disponibilidade dos elementos vestigiais para as plantas são as soluções salinas fracas de cloreto de cálcio, nitrato de amónio e nitrato de sódio (Houba *et al.*, 1996a; Lebourg *et al.*, 1996; Pueyo *et al.*, 2004; Menzies *et al.*, 2007; Rao *et al.*, 2008; ISO 17402:2008). Estas soluções são também designadas de soluções salinas neutras, ou extratantes fracos não tamponados. Apresentam a vantagem de não influenciarem o pH do extrato obtido, sendo este influenciado principalmente pelo pH do solo analisado (Houba *et al.*, 1996a). O Cd parece ser o elemento para o qual tais soluções salinas apresentam melhor desempenho, relativamente a outros métodos mais agressivos, uma vez que se encontra mais fracamente ligado às fases sólidas do solo, quando comparado com os outros elementos vestigiais (Nolan *et al.*, 2005).

Nos anos 90 houve um esforço considerável de normalização das metodologias de extração de elementos vestigiais no solo, no âmbito do “*Standards Measurements and Testing Programme*” (antigo BCR) da Comissão Europeia. Esse programa envolveu em primeiro lugar uma avaliação das metodologias mais promissoras, ou que reuniam maior consenso da comunidade científica (Ure *et al.*, 1993). Já nessa altura, Ure *et al.* (1993) referiam que, entre os peritos envolvidos neste programa, existia o consenso de que os extratantes fracos, como o nitrato de sódio e o cloreto de cálcio, eram os que melhor estariam relacionados com o teor nas plantas de certos elementos vestigiais, nomeadamente de Cd e Pb, cujo comportamento depende do pH. No entanto, as baixas quantidades extraídas dificultavam a sua determinação. Assim, os extratantes que acabaram por ter uma maior aceitação e que foram considerados mais funcionais foram: (i) EDTA 0,01 M ou 0,05 M e DTPA 0,005 M¹⁰, sendo preferido o EDTA por ser mais simples de preparar e de utilizar e por extrair maiores quantidades que o DTPA; (ii) acetato de amónio 1 M a pH 7 e (iii) CaCl₂ 0,05 M. No âmbito deste programa seguiram-se vários ensaios interlaboratoriais no sentido de produzir um conjunto de solos certificados para o teor de vários metais pesados extraíveis pelo EDTA 0,05 M e ácido acético 0,43 M (CRM 483 e 484) (Quevauviller *et al.*, 1997b) ou pelo EDTA 0,05 M e o DTPA 0,005 M a pH 7,3 (CRM 600) (Quevauviller *et al.*, 1998).

A norma ISO 17402:2008, relativa aos requisitos e orientação para a seleção e aplicação de métodos de avaliação da biodisponibilidade dos contaminantes no solo, apresenta uma tabela resumo orientadora da escolha do método de análise consoante o(s) organismo(s) em questão e a via de contacto desse(s) organismo(s) com o contaminante, destacando os métodos mais promissores. A Tabela 2.5 reproduz a parte relativa à absorção pelas plantas.

Nos pontos seguintes far-se-á uma abordagem dos diferentes métodos, procurando seguir o agrupamento proposto pela norma ISO 17402:2008: (i) extratantes neutros; (ii) separação por difusão; (iii) extratantes ácidos; (iv) agentes complexantes.

¹⁰ Aqui e no resto desta dissertação empregar-se-á o termo DTPA para designar a solução de ácido dietilenotriaminopentacético 0,005 M + Trietanolamina 0,1 M + CaCl₂ 0,01 M, tamponada a pH 7,3.

Tabela 2.5 - Métodos químicos para prever a fração biodisponível (adaptado de ISO 17402:2008)

| Mecanismo | Simulação | Caminho | Método | Calibração | | Método promissor | Obs / Limitações |
|-----------------------|--|---------------------------------------|---|-----------------------|---|------------------|---|
| | | | | Contaminante | Organismo | | |
| Extratante neutro | Teor na solução do solo | Contacto direto com a solução do solo | Extratantes aquosos neutros (NaNO ₃ ; KNO ₃ ; NH ₄ NO ₃ ; CaCl ₂) | Cd/Zn/Ni | Organismos do solo, absorção pelas plantas | sim | NH ₄ NO ₃ pode diminuir o pH em solos com baixo poder tampão. CaCl ₂ pode reduzir teor de DOC. Compostos pouco solúveis. Concentração do sal influencia quantidade extraída. |
| | | | Extração da solução do solo | Cd/Zn/Ni | " | sim | Em solos secos não há solução do solo disponível. |
| Separação por difusão | Teor do elemento metálico livre | Absorção | DMT ¹ , DGT ² | Inorgânico / orgânico | " | sim | Requer equipamento especializado. |
| Extração ácida | Potencialmente solúvel em água | Absorção | Extração ácida (HNO ₃) | Cd/Zn/Ni | Absorção pelas plantas depois de incluir as características do solo | sim | |
| Agente complexante | Potencialmente solúvel em água, competição | Absorção, transporte | Extração com EDTA | Metais pesados | Absorção pelas plantas, águas subterrâneas | - | Nota |

¹DMT = *Donnan Membrane Technique* - Técnica da membrana de Donnan ; ²DGT = *Diffusive Gradients in Thin Films* - Gradientes de difusão em filmes finos; Nota: O EDTA não é recomendado para os metais pesados. Os resultados podem ser correlacionados com efeitos, mas obtêm-se resultados comparáveis com uma extração ácida. Dado que a extração ácida se ajusta melhor numa abordagem mecanística / fisiológica, este tipo de extratante é preferível.

2.2.2.1. Extratantes neutros

A norma ISO 17402:2008 engloba nos extratantes neutros a fração dos elementos vestigiais presente na solução do solo, a fração solúvel em água e ainda os extratantes designados por sais neutros.

Solução do solo e fração solúvel em água

A solução do solo contém a fração dos elementos vestigiais imediatamente disponíveis para serem absorvidos pelas plantas, mamíferos, invertebrados e microrganismos do solo. Reflete ainda o risco potencial de migração desses elementos vestigiais para as águas subterrâneas. Daí a importância do conhecimento dos níveis dos elementos vestigiais nessa solução (Meers *et al.*, 2005b).

A fração dos elementos vestigiais solúveis compreende os iões livres em solução, bem como os iões complexados com os compostos orgânicos solúveis ou em complexos inorgânicos (hidróxidos, fosfatos, sulfatos, cloretos, ex.).

A forma predominante do Cd na solução do solo é o íon Cd^{2+} , em solos com $\text{pH} < 9,0$ (Hahne & Kroonjte, 1973, cit. Chaudri *et al.*, 2001), contribuindo aquele íon com 40 a 90 % do Cd em solução (vários autores citados por Chaudri *et al.*, 2001).

A solução do solo pode ser recolhida no campo, com lisímetros ou, no laboratório, sendo isolada por centrifugação, deslocamento, filtração, ultra-filtração ou diálise (Rao *et al.*, 2008). O tipo de metodologias é bastante diversificado.

A solução do solo recolhida por lisímetros é considerada como representando melhor a solução absorvida pelas plantas (Nolan *et al.* 2003a, cit. Nolan *et al.*, 2005), com a vantagem de poderem ser utilizados *in situ* para a extração de solução da rizosfera de plantas em crescimento (Datta & Young, 2005). Os lisímetros mais comumente usados nos estudos com elementos vestigiais são tubos com uma porosidade $\leq 0,2 \mu\text{m}$, permitindo a extração de 5-10 ml da solução do solo com uma seringa e com a vantagem de serem facilmente limpos (com HNO_3 1 % seguido de água desionizada) (Nolan *et al.*, 2005).

A recolha da solução do solo por centrifugação exige uma quantidade assaz grande de terra colocada previamente à capacidade de campo, para permitir recolher uma quantidade suficiente de solução. Os vários autores diferem bastante no período de tempo em que deixam a amostra à capacidade de campo, previamente à extração: 1 dia (Datta & Young, 2005); 5 dias (Rieuwerts *et al.*, 2006); 21 dias (Groenenberg *et al.*, 2010). A recolha por centrifugação a baixas pressões ($< 500 \text{ kPa}$) é, segundo Wolt (1994), o método mais largamente utilizado na obtenção da solução do solo. A bibliografia consultada é muito variável no que diz respeito à duração e força centrífuga aplicadas: 5000 rpm por 90 min (Datta & Young, 2005); 6000 g (Groenenberg *et al.*, 2010); 12000 rpm, 60 min. (Tyler & Olsson, 2001); 15000 rpm (Rieuwerts *et al.*, 2006).

Já o método de recolha da solução do solo por deslocamento, envolve a colocação prévia do solo (envasado ou em lisímetro) à capacidade de campo por um período de tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio entre a água adicionada e a solução do solo (pelo menos 16 h, segundo Lorenz *et al.*, 1997).

Segundo Datta e Young (2005) a extração da solução do solo, por lisímetros, centrifugação ou deslocamento parece ser suficientemente complexa, para poder ser adotada em rotina na avaliação da ecotoxicidade dos elementos vestigiais nos solos. Sendo métodos mais exigentes em tempo e também mais onerosos, são empregues apenas quando se pretende amostrar repetidamente a solução do solo.

Uma versão mais prática de recolha da solução do solo é por percolação de uma amostra de terra com CaCl_2 0,001 M, num fluxo bem definido. A primeira fração do eluato obtido é considerada a solução do solo original. Esta metodologia é proposta pela ISO/TS 21268-3:2007.

A fração dos metais solúvel em água pode ser determinada a partir da pasta de saturação do solo ou por extração deste com água desionizada numa dada proporção solo: água. Essa

proporção varia muito com os autores (embora predomine a proporção 1:10 nos estudos consultados), como aliás variam os outros passos analíticos (Tabela 2.6).

Segundo Didier *et al.* (1992) e Mench *et al.* (1992), ambos citados por Lebourg *et al.* (1996), a extração de Cd, de Cu, de Ni, de Pb e de Zn por água desionizada permite uma boa avaliação dos riscos de transferência destes elementos nos solos poluídos.

No entanto, também apresenta algumas dificuldades, que se tornam mais agudas nos solos não contaminados: (i) o tempo de equilíbrio das amostras influencia a concentração dos metais em solução; (ii) o tipo de filtros utilizado pode ser uma fonte potencial de contaminação com aqueles elementos (Meers *et al.*, 2006); (iii) em algumas soluções do solo a determinação pode ser dificultada pela existência de efeitos de matriz devidos à presença de sais solúveis ou de compostos orgânicos solúveis (McLaughlin *et al.*, 2000); (iv) no caso da solução do solo recolhida em lisímetros, observa-se frequentemente uma grande variabilidade entre repetições, localizadas próximo uma da outra no perfil do solo¹¹ (Moreno-Jiménez *et al.*, 2011); (v) apresenta ainda a dificuldade de determinar com precisão e fiabilidade os elementos vestigiais, pois estes estão presentes em concentrações geralmente tão baixas que só conseguem ser quantificados com a utilização das técnicas analíticas mais sensíveis, como a GFAAS ou a ICP-MS. Assim, por exemplo, num levantamento de 60 solos historicamente contaminados do norte de França, contendo teores totais de Cd entre 1-13 mg·kg⁻¹ (mediana=2,8 mg·kg⁻¹), o teor deste elemento no extrato aquoso ([Cd_{ea}]) correspondeu a menos de 0,19 % do teor total ([Cd_{tot}]) e variou entre 0,00-0,06 mg·kg⁻¹ Cd, com uma mediana de 0,00 mg·kg⁻¹ obtida por ICP-OES (Kahru *et al.*, 2005).

¹¹ Essa variabilidade espacial existe sempre. Mas na análise da terra de rotina é ultrapassada pela constituição de uma amostra compósita.

Tabela 2.6 – Metodologia seguida na extração do Cd e outros elementos vestigiais do solo, por extração aquosa

| S : E ¹ g : ml | Extração | | | | Centrifugação | | Filtração ³ | Acidi- ficação | Determinação do Cd | Autor(es) | País ⁴ |
|------------------------------|----------------|-------|------------------|--------|---------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| | Agitador | Tempo | rpm ² | °C | min. | Velocidade | | | | | |
| 1:10 | - ⁵ | 24 h | - | amb. | - | - | - | - | - | Alvarenga <i>et al.</i> , 2008d | PT |
| 20:40 | rotativo | noite | 40 | - | 60 | 1050 g | - | não | - | Díez <i>et al.</i> , 2009 | ES |
| 1:5 | - | 3 d | - | - | 60 | 400.000 N·kg ⁻¹ | - | não | DP-ASP ⁶ | Gerritse <i>et al.</i> , 1983 | NL |
| 100:200 | - | 4h | - | - | não | - | Membrana 0,45 µm | não | FAAS | Haq <i>et al.</i> , 1980 | CA |
| 1:10 | rotativo | 24h | - | 26(±1) | 10 | 16500 g | Fibra de vidro 0,45 µm | HNO ₃ Nota 1 | ICP-OES | Kahru <i>et al.</i> , 2005 | FR |
| 10:50 | horizontal | 18 h | - | - | 20 | 4400 g | Não filtrado | HNO ₃ conc. Nota 2 | ICP-MS | Lambert <i>et al.</i> , 2007 | CA |
| 10:50 | - | 2 h | - | 20 | não | - | PSC | HNO ₃ sp 1 ml | FAAS ou GFAAS consoante conc | Mench <i>et al.</i> , 1994 | FR |
| 6:60 | rotativo | 2 h | - | amb. | não | - | Membrana (EMC); 0,45 µm | não | ICP-MS (padrão interno: In) | Rocha <i>et al.</i> , 2011 | PT |
| 2,5:25 | rotativo | 2 h | - | amb. | 30 | 6000 rpm | Membrana (EMC); 0,45 µm | - | ICP-MS (padrão interno: In) | Rodrigues <i>et al.</i> , 2010a | PT |
| 10:50 | recíproco | 2 h | - | 20 | não | - | PSC | HNO ₃ 14N 1 ml | FAAS | SappinDidier <i>et al.</i> , 1997 | FR |
| 1:10 | - | 24 h | - | 20 | sim | ultracentrifugação | Membrana (PC) 0,4 µm | não | ICP-MS | Takeda <i>et al.</i> , 2006 | JP |
| 3:30 | rotativo | 2 h | 10 | - | 20 | 4530 rpm | Membrana (EMC); 0,45 µm | HNO ₃ conc. 92µl | GFAAS, ICP-OES ou FAAS | Waterlot & Douay, 2009 | FR |

¹ Proporção solo: extratante. A indicação de 1 g solo e 10 ml de água significa apenas que o autor referiu a proporção solo : água de 1:10; ² Emprega-se genericamente a designação rpm (rotações por minuto) para designar o nº de ciclos de qualquer tipo de agitador; ³ Tipo de filtros e porosidade: PSC = Papel, sem cinzas; EMC = Ésteres mistos de celulose; PC = Policarbonato; ⁴ País de proveniência dos solos estudados; ⁵ o símbolo '-' significa ausência de informação sobre esse passo do método; ⁶ DP-ASP = Polarografia de redissolução anódica de pulso diferencial; Notas: (1) 2 ml para 20 ml extrato; (2) o suficiente para uma concentração final de 2 % HNO₃;

Também noutro estudo, levado a cabo em França, num levantamento de 15 solos de hortas localizadas perto de uma fundição e muito contaminados com As e Cd, apresentando um $[Cd_{tot}]$ variando entre 4 e 27 $mg \cdot kg^{-1}$ (mediana=14,5 $mg \cdot kg^{-1}$), o $[Cd_{ea}]$ correspondeu a menos de 0,17 % do teor total e variou entre 0,3 – 12,0 $\mu g \cdot kg^{-1}$, com uma mediana de 1,4 $\mu g \cdot kg^{-1}$, determinado por GFAAS (Waterlot & Douay, 2009).

Em Portugal, Rocha *et al.* (2011) analisaram o teor de Cd e de outros elementos vestigiais no extrato aquoso de 10 solos contaminados por atividades industriais e mineiras. Nestes solos, o $[Cd_{tot}]$ variou entre 0,2 e 3,7 $mg \cdot kg^{-1}$ e no extrato aquoso (1:10 solo: água) variou entre 0,002 e 0,82 $\mu g \cdot l^{-1}$ Cd, determinado por ICP-MS. Os autores apresentam o teor de Cd no extrato aquoso em $\mu g \cdot l^{-1}$, como dando uma primeira indicação do potencial de contaminação das águas subterrâneas. No entanto, convertendo os valores apresentados para $\mu g \cdot kg^{-1}$ (e sem considerar a correção à terra seca) estes teores variarão sensivelmente entre 0,02 e 8,2 $\mu g \cdot kg^{-1}$, com uma mediana de 1,0 $\mu g \cdot kg^{-1}$. O $[Cd_{ea}]$ correspondeu, assim, a menos de 0,23 % do $[Cd_{tot}]$, com exceção de um dos solos (com reação neutra mas de teor muito baixo de argila) em que foi 0,51 %.

Cremos que, pelos motivos acima referidos, não são muito comuns estudos envolvendo a análise do Cd_{ea} ou presente na solução do solo (Cd_{ss}). Os estudos existentes, especialmente os mais antigos, foram quase sempre realizados em solos contaminados. Assim, alguns autores encontraram correlações significativas entre o Cd:

- Na alface e no trigo e o Cd_{ea} , num ensaio em vasos com dois solos que receberam lamas enriquecidas com Cd e outros metais (Mitchell *et al.*, 1978, resumo);
- Na beterraba e o Cd_{ea} (1:2 m/v), num ensaio em vasos com 48 solos historicamente contaminados com Cd (Cd_{AR} até 9,2 $mg \cdot kg^{-1}$), comparando nove soluções extrativas para o Cd, Cu, Ni e Zn, no Canadá (Haq *et al.*, 1980). O $[Cd_{ea}]$ variou entre 0-40 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (média de $10 \pm 10 \mu g \cdot kg^{-1}$ Cd), sendo aquele que se apresentou estar melhor relacionado com o Cd da beterraba ($r^2=0,56^{**}$);
- No milho, beterraba e tomate e o Cd no extrato de saturação, num ensaio em vasos com oito solos contaminados com $CdSO_4$ de modo a terem um $[Cd_{tot}]$ até 160 $mg \cdot kg^{-1}$, efetuado nos EUA (Mahler *et al.*, 1980, resumo);
- Na alface e na batata e o Cd_{ea} (1:5 m/v), num ensaio em vasos com 20 solos com $[Cd_{tot}]$ até 5,3 $mg \cdot kg^{-1}$, nos Países Baixos (Gerritse *et al.*, 1983). O $[Cd_{ea}]$ variou entre 0,1-130 $\mu g \cdot kg^{-1}$ e o coeficiente de correlação (r) com o teor de Cd nos tubérculos de batateira e com a alface foi de 0,85(log)* e 0,71(log)*;
- No azevém e no tabaco e o Cd_{ea} (1:5 m/v), num ensaio em vasos efetuado em França, num solo de textura limosa com contaminação antiga (18 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd_{AR}) originada pela poluição atmosférica de uma fundição (Mench *et al.*, 1994). Nesse solo o $[Cd_{ea}]$ era elevadíssimo (150 $\mu g \cdot kg^{-1}$ Cd). Estes autores avaliaram o efeito de diferentes corretivos na diminuição da disponibilidade dos metais contaminantes deste solo. Ensaíram também outros métodos analíticos, para além da extração aquosa: $Ca(NO_3)_2$ 0,05 M e EDTA 0,05 M a pH 7. O nitrato de cálcio foi o melhor dos três extratantes, seguido da extração aquosa. Esta apresentou um coeficiente de determinação com o Cd do azevém ($r^2=0,64^*$) e do tabaco ($r^2=0,79^*$ - planta inteira colhida às 4 semanas);

- No rabanete e o Cd_{ss} , num ensaio em vasos com 10 solos, com $[Cd_{tot}]$ variando entre 0,20 e 16,5 $mg \cdot kg^{-1}$, provenientes de sete países europeus, incluindo Portugal (Lorenz *et al.*, 1997). A origem da contaminação dos solos era diversa, mas antiga. A solução do solo foi obtida por deslocamento, simultaneamente com a colheita dos rabanetes e respetivas folhas. O $[Cd_{ss}]$ foi $<12 \mu g \cdot l^{-1}$ e o coeficiente de determinação (r^2) entre este e o teor de Cd no rabanete (e também nas respetivas folhas) foi de 0,98***. Os autores salientaram que também se observou uma boa relação entre o $[Cd_{tot}]$ no solo e o respetivo teor no rabanete ($r^2 = 0,80***$) e folhas ($r^2 = 0,79***$);
- No trigo e o Cd_{ss} , num ensaio de campo com um solo historicamente contaminado com lamas de diferentes origens, tendo a última aplicação de lamas ocorrido 30 anos antes da realização do ensaio (Chaudri *et al.*, 2001). Neste estudo, efetuado no Reino Unido, o $[Cd_{tot}]$ atingia 2,4 $mg \cdot kg^{-1}$ e o $[Cd_{ss}]$ (extraída num lisímetro Rhizon) variava entre 0,28 e 2,77 $\mu g \cdot l^{-1}$. O coeficiente de determinação (r^2) entre o $[Cd_{ss}]$ e o teor de Cd nas três variedades de trigo foi de 0,79 e 0,80***;
- No trigo e o Cd_{ss} , num ensaio realizado em câmara climatizada, com 13 solos (11 australianos e 2 americanos), com diferentes níveis de contaminação antiga ($[Cd_{AR}]$ até 86 $mg \cdot kg^{-1}$) (Nolan *et al.*, 2005). Estes autores analisaram o Cd, o Cu, o Pb e o Zn extraídos por vários métodos: $CaCl_2$ 0,01 M; teor total e actividade iónica (pM^{2+}) na solução do solo, extraídas por um lisímetro Rhizon, sendo a actividade iónica medida pela técnica de membrana de diálise de Donnan; concentração efectiva do metal (C_E - *effective metal concentration*) medida por DGT; fração de troca (E) determinada por técnica de diluição isotópica. O Cd_{ss} atingiu valores elevadíssimos (variando entre 0,1 e 1124 $\mu g \cdot l^{-1}$) encontrando-se relacionado com o Cd na planta inteira de trigo, colhida 16 dias após germinação [$r^2=0,75(\log)$]. No entanto, o $CaCl_2$ 0,01 M apresentou-se como um melhor extratante;
- Na beterraba e o Cd_{ss} , num ensaio em vasos com 17 solos historicamente contaminados, provenientes de uma exploração agrícola usada para eliminação de lamas de depuração (*sewage disposal farm*), no Reino Unido (Datta & Young, 2005). O $[Cd_{AR}]$ variava entre 1,18 e 55 $mg \cdot kg^{-1}$. Estes autores analisaram o Cd, o Cu e o Zn extraídos pelo $CaCl_2$ 1 M, o teor total e a actividade iónica (pM^{2+}) na solução do solo obtida por dois métodos (lisímetro Rhizon e centrifugação), sendo a especiação do Cd na solução do solo determinada pelo modelo WHAM/VI¹². Na solução do solo, o teor de Cd variou entre 0,48-11,1 $\mu g \cdot l^{-1}$ (média 4,3 $\mu g \cdot l^{-1}$, recolhida em lisímetros Rhizon) e 0,54-8,7 $\mu g \cdot l^{-1}$ (média 2,3 $\mu g \cdot l^{-1}$, obtida por centrifugação). Na beterraba (parte aérea colhida às seis semanas) o teor deste elemento foi elevadíssimo para todos os solos, apesar da sua reação neutra e do elevado teor de M.O: 2,01-34,7 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd na MS (média 14,2 $mg \cdot kg^{-1}$). A atividade do Cd^{2+} na solução do solo explicou 79 % (Rhizon) e 70 % (centrifugação) da variação do Cd na planta;
- No trigo-sarraceno e o Cd_{ea} (1:10 m/v), num ensaio em vasos com 16 solos agrícolas não contaminados, no Japão (Takeda *et al.*, 2006). Os solos, predominantemente de textura média a pesada, pouco ácidos (pH- H_2O 4,8-6,0) e com teores muito variáveis de M.O. (0,03-15 %), tinham um $[Cd_{tot}]$ variando entre 0,065-0,70 $mg \cdot kg^{-1}$ (mediana 0,42 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd). Estes

¹² WHAM/VI - versão 6 do *Windermere Humic Aqueous Model*

autores compararam oito extratantes (água; HNO_3 1 M, 0,1 M e 0,01 M; EDTA 0,05 M a pH7, CaCl_2 0,01 M, NH_4NO_3 1 M, NH_4OAc 1 M a pH7) como indicadores do teor de 28 elementos. Os autores não apresentam os teores de Cd e outros elementos extraídos por cada método, apenas a % de extração relativamente ao teor total. O coeficiente de correlação (r) entre o $[\text{Cd}_{\text{ea}}]$ (determinado por ICP-MS) e o teor de Cd da parte aérea do trigo-sarraceno, colhida 21 dias após sementeira, foi 0,91**, apenas ultrapassado pelo CaCl_2 0,01 M ($r=0,92^{**}$). Neste mesmo estudo foi ensaiado o espinafre japonês, mas nenhum dos extratantes se revelou bom indicador do teor de Cd nesta cultura;

- No feijoeiro e o Cd_{ss} , num ensaio em vasos com 21 solos historicamente contaminados, com $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ até $41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, na Bélgica (Meers *et al.*, 2007b). Na solução do solo (recolhida num lisímetro Rhizon) o $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ foi $<6,4 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ e o coeficiente de correlação (r) com o Cd da planta inteira de feijoeiro colhida às 4 semanas foi de 0,90**;
- No espinafre e no azevém e o Cd^{2+} (e Zn^{2+}) da solução do solo, num ensaio em vasos com cinco solos noruegueses contaminados com Cd e Zn por uma fundição (Almås *et al.*, 2006). Na solução do solo (recolhida por deslocamento após a colheita das plantas) os autores calcularam aquelas atividades através do modelo WHAM/VI). Os teores de Cd_{AR} e Zn_{AR} variavam entre 1,01-6,30 e 131-1163 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respetivamente. A solução do solo, recolhida nos vasos com espinafre, apresentava teores mais elevados de Cd e Zn (e também de Cd^{2+} e Zn^{2+}) que a solução recolhida nos vasos com azevém, facto que os autores relacionam com a maior densidade radicular desta planta, num meio fisicamente restrito, como é o dos vasos. O $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ variou, assim, entre 0,3-39,8 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (espinafre) e 0,3-4,8 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (azevém). O $[\text{Cd}^{2+}]$ variou entre 0,1-20,2 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (espinafre) e 0,1-2,8 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (azevém). Os autores concluem que a atividade dos iões livres Cd^{2+} e do Zn^{2+} na solução do solo estava bem relacionada com o respetivo teor no espinafre ($r^2=0,87^{***}$) e no azevém ($r^2=0,56^{**}$) (parte aérea, colhida 43 dias após sementeira);

Em três dos ensaios de comparação de métodos acima mencionados, foi estudada a atividade iónica do ião Cd^{2+} na solução do solo: (i) Nolan *et al.* (2005), utilizando a técnica da membrana de diálise de Donnan; (ii) Datta & Young (2005), bem como (iii) Almås *et al.* (2006), através do modelo WHAM/VI¹³. Essa atividade também pode ser medida por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DP-ASV) ou estimada através de outros modelos como, por exemplo, o modelo geoquímico *visual MINTEQ*¹⁴, ou o ORCHESTRA¹⁵.

Embora em alguns estudos como os acima referidos a atividade iónica estivesse bem relacionada com a disponibilidade do Cd para a planta, certos autores, como Lorenz *et al.* (1997), McLaughlin *et al.* (2000) e Degryse *et al.* (2006), são da opinião que a especiação do Cd na solução do solo tem pouca importância na avaliação da sua biodisponibilidade, pois não observaram que esta fração estivesse melhor relacionada com o respetivo teor na planta do que o teor total do elemento na solução do solo. Dada a maior complexidade envolvida na sua medição ou no seu

¹³ <http://www.ceh.ac.uk/products/software/wham/>

¹⁴ <http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>

¹⁵ ORCHESTRA - Objects Representing CHEmicalSpeciation and TRANsport models - <http://www.meeussen.nl/orchestra/>

cálculo por modelação, a especiação é um procedimento pouco utilizado na análise da disponibilidade do Cd no solo para as plantas.

A concentração de Cd na solução do solo é, de uma forma geral, muito baixa, variando entre 0,2 e 6 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd (Kabata-Pendias, 2001). Segundo Wolt (1994) a concentração típica de Cd_{ss} , em condições naturais, é de 4,5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, indicando, ainda, o valor de 0,11 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o teor total de Cd nessas condições. Alguns estudos feitos em solos não contaminados, onde foi feita a recolha da solução do solo com lisímetros, revelam os teores baixíssimos do Cd nessa solução.

Os teores de Cd encontrados por Meers *et al.* (2007a) na solução de 11 solos não contaminados, da região da Walónia, Bélgica, iam até 6,4 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd, nos solos com $\text{pH} < 7$, e até 4,6 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd, nos solos com $\text{pH} > 7$, com uma média de 2,7 e 1,2 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd, respetivamente.

Também Moreno-Jiménez *et al.* (2011) apresentaram recentemente resultados do levantamento dos teores de Cd e outros elementos vestigiais na solução do solo em nove ensaios de campo, localizados seis no Reino Unido e três em Espanha. Nos dois ensaios estabelecidos em solos não contaminados com Cd ($\text{Cd pseudototal} < 0,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), o $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ era inferior a 2 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Só para comparação, mesmo noutro dos ensaios, onde o Cd pseudototal variava entre 8 e 35 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (revelando uma contaminação forte neste elemento), o $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ variava entre 1 – 17 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Tipping *et al.* (2003) amostraram a camada superficial (0-5 cm) de 98 solos orgânicos de charneca das terras altas de Inglaterra e do País de Gales. Na solução do solo, obtida por lisímetros Rhizon, analisaram os teores de Cd, Cu, Pb e Zn por ICP-MS. Os autores não apresentam teores concretos para estes elementos mas, da figura que apresentam, observa-se que em mais de 70 % dos solos o $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ era inferior a 1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Nestes solos orgânicos, a proporção de $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$, relativamente ao $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$, foi no máximo de 9 % (<1 %, em média).

Também no Reino Unido (no Norte do País de Gales), Rieuwerts *et al.* (2006) fizeram um levantamento de 97 amostras das camadas 0-15, 15-30 e 30-45 cm de seis séries de solos de montanha e charneca, todos derivados de xisto, num total de 36 locais de amostragem. Os solos não eram contaminados e o seu teor 'total' ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$) variava entre 0,10 – 1,38 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média 0,82 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). O $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$, obtida por centrifugação e determinado por ICP-MS, foi inferior a 0,63 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd em todas as amostras.

De Vries *et al.* (2011) apresentam no seu trabalho o $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ da camada superficial (0-10 cm) de 36 solos não contaminados, representativos do Sul da Austrália, Tasmania, Victoria, New South Wales e Queensland. O $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ variava entre 0,015 – 0,46 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média 0,13 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd). O teor de Cd na solução do solo, obtida por centrifugação e determinado por GFAAS, variava, nesses solos, entre 0,056-5,50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (média 1,03 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd).

As classificações ou valores críticos de Cd na solução do solo são escassas. No entanto:

- i. Page (1974, cit. Hendrickson & Corey, 1981) afirmam que o teor de Cd na solução do solo raramente excede 10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (90 nM).

- ii. Gupta e Aten (1993) apresentam $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd como concentração crítica no extrato de saturação, citando Herms & Brümmer (1980);
- iii. Gupta e Aten (1993) apresentam também o valor guia existente à data na Alemanha para o Cd, naquilo que designam por “Pot water” (“*German guide-value for pot-water*”): $6 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, citando Schachtshabel *et al.* (1984);
- iv. Chaudri *et al.* (2001), no estudo acima referido, feito no Reino Unido, chamam a atenção de que no solo com $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ de $2,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (inferior ao limite legal de $3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ naquele país) e $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ de $2,8 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd, o grão de trigo já ultrapassa o limite máximo de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd (peso fresco) estabelecido no Reg.(CE) n.º 446/2001¹⁶, relativo aos teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios;
- v. McLaughlin *et al.* (1997) consideram como relativamente alta uma concentração de Cd na solução do solo de $3,4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (30 nM);
- vi. Meers *et al.* (2005a) compararam o Índice de fitotoxicidade para o feijoeiro com a concentração de vários metais pesados na solução de 15 solos belgas apresentando graus muito diferentes de contaminação antiga ($[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ variando entre 0,2 e $41,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, mediana = $3,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Na solução do solo, recolhida em lisímetros Rhizon, o $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ variou entre $0,7\text{-}726 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (mediana $5,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), representando 0,2 % (mediana) do $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$. Os autores não observaram nenhum efeito negativo no feijoeiro para aqueles solos cujo $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ era inferior a $8,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Tendo sido colhida a planta duas semanas após a sementeira, salienta-se que o objetivo dos autores era avaliar a fitotoxicidade e não o risco deste elemento para a alimentação humana;
- vii. Meers *et al.* (2005b) dizem também que na Bélgica não há valor limite estabelecido, mas comparam os seus resultados de Cd_{ss} com o valor-limite estabelecido para as águas subterrâneas pela legislação belga ($5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd), assumindo que, se o $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ é superior a $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, há fortes probabilidades de nas águas subterrâneas ser excedido o critério legal (VRBB, 1995¹⁷)

Considera-se importante o conhecimento das concentrações críticas de Cd e outros metais na solução do solo, acima das quais são de esperar efeitos negativos nos organismos que nele vivem (incluindo as plantas) e também a uma maior mobilização desses poluentes para fora do solo. Mas, por outro lado, as concentrações desses metais na solução do solo são raramente determinadas. Daí a importância da utilização de funções de transferência que relacionem a repartição dos elementos entre a fase sólida e a solução do solo, entrando em conta com as propriedades do solo que afetam essa distribuição (de Vries *et al.*, 2007a).

De Vries *et al.* (2007a; 2007b) propõem uma metodologia para obter as concentrações críticas de Cd, Pb, Cu, Zn e Hg no solo e na sua solução, com base nos impactos que estes elementos têm sobre:

¹⁶ Este Reg.(CE) n.º 446/2001 foi substituído pelo Reg.(CE) n.º 1881/2006, posteriormente alterado pelo Reg. (CE) n.º 629/2008. Mas o teor máximo permissível nos grãos de trigo continua a ser $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (peso fresco).

¹⁷ VRBB - *Vlaams Reglement Betreffende Bodemsanering. 1995. Flemish Soil Remediation Decree ratified by the Flemish government on February 22. (Translated from Dutch).*

1. Os organismos e a vida do solo, onde se incluem as plantas (designados de impactos ecotoxicológicos) (de Vries *et al.*, 2007a);
2. A saúde humana e animal – a saúde humana principalmente afetada pela ingestão de produtos vegetais e animais e a saúde animal afetada não só pela ingestão de produtos vegetais como de solo (de Vries *et al.*, 2007b).

Essa metodologia entra em conta com as principais propriedades do solo que afetam a disponibilidade desses elementos potencialmente poluentes.

No caso dos impactos ecotoxicológicos De Vries *et al.* (2007a) propõem, para cada um daqueles metais, as concentrações críticas relativas: (i) ao $[Cd_{AR}]$ no solo; (ii) à fração “reativa”; (iii) à fração total presente na solução do solo e (iv) à fração dessa solução que está na forma de ião livre.

No caso dos impactos para a saúde humana e animal, De Vries *et al.* (2007b) apenas propõem a concentração crítica relativa ao $[Cd_{AR}]$.

Relativamente à metodologia utilizada por De Vries *et al.* (2007a) para obtenção das concentrações críticas de Cd com base nos seus impactos ecotoxicológicos, apresenta-se, de forma sumária, os seus pressupostos: (i) baseia-se na metodologia proposta pela OCDE para calcular as concentrações máximas permitidas (CMP) de substâncias eventualmente poluentes no solo; (ii) para cada elemento estudado foi adotada, como CMP, o valor que garante um nível de proteção de 95 % das espécies consideradas no estudo, com um grau de confiança de 50 %, ou seja, a CMP é a concentração para a qual não se observavam efeitos negativos (CENO¹⁸) em 95 % das espécies estudadas ($CMP = HC_5^{19}$); (iii) a CMP foi obtida por extrapolação estatística de cerca de 50 a 90 valores de CENO de diferentes espécies, abrangendo os principais grupos taxonómicos; e (iv) os dados de toxicidade usados foram harmonizados com os dados usados no processo de avaliação de risco feito pela União Europeia para o Cd.

De Vries *et al.* (2007a) afirmam que a concentração crítica do $[Cd_{ss}]$ está dependente não só do pH, como da ligação do Cd ao carbono orgânico dissolvido (DOC) e ainda à interação com iões que com ele competem, como o Ca^{2+} , o Al (várias espécies) e o Fe^{3+} .

A mediana do valor de HC_5 (com vista aos efeitos ecotoxicológicos) obtido por De Vries *et al.*, (2007a) para o $[Cd_{ss}]$, com um pH variando entre 5 e 7, foi $1,6 \mu g \cdot l^{-1}$ Cd (intervalo de confiança a 95 %: $1,3 - 3,2 \mu g \cdot l^{-1}$ Cd).

¹⁸ CENO – Concentração de efeito não observado. Em inglês, “no observed effect concentration - NOEC”

¹⁹ HC_5 = “Hazardous Concentration at which 5 % of the species in an ecosystem is potentially affected or 95 % is protected. HC_5 was derived from the Species Sensitivity Distribution (SSD) from a range of NOEC data”. (de Vries *et al.*, 2007a).

Aqueles autores referem que estes resultados são comparáveis aos apresentados por Lijzen *et al.* (2002), na revisão que apresentam sobre os efeitos fitotóxicos do Cd, do Cu, do Hg, do Pb e do Zn, com base em ensaios de laboratório feitos com soluções nutritivas. Para o Cd a mediana do HC₅ apresentada por Lijzen *et al.* foi 2,6 µg·l⁻¹ Cd (intervalo de confiança a 95 %: 0,5 – 7 µg·l⁻¹ Cd).

Em súmula:

- A solução do solo pode ser obtida por variados métodos (lisímetros, deslocamento, centrifugação), na sua maioria complexos e morosos;
- Afiguram-se como metodologias mais práticas a recolha por percolação com uma solução de CaCl₂ 0,001 M, a obtenção da pasta de saturação ou, ainda a extração aquosa;
- Os procedimentos seguidos por cada metodologia variam bastante entre os vários autores consultados e estão sujeitos a algumas dificuldades, que se tornam mais agudas nos solos não contaminados (maior sensibilidade a contaminações, efeitos de matriz, ex.).
- Para esta fração de Cd no solo (correspondendo <1% do [Cd_{tot}]) é crítica a metodologia de determinação utilizada, que deve ser suficientemente sensível para poder quantificar os baixíssimos teores de Cd normalmente existentes em solução;
- Embora o [Cd_{ss}] varie entre 0,2 a 6 µg·l⁻¹ (Kabata-Pendias, 2001), teores de 3,4 µg·l⁻¹ Cd_{ss} são considerados relativamente altos por McLaughlin *et al.* (1997) e valores mais baixos (2,8 µg·l⁻¹) podem levar já a teores de Cd no grão de trigo superiores ao valor limite fixado para este alimento (Chaudri *et al.*, 2001);
- A concentração crítica de Cd_{ss}, acima da qual se poderão observar efeitos negativos está dependente não só dos organismos alvos considerados como de certos parâmetros do solo (pH, DOC, iões que competem com o Cd, como o Ca, Al e Fe);
- De Vries *et al.* (2007a) apontam como concentração crítica de Cd com base nos seus impactos ecotoxicológicos (HC₅), uma mediana de 1,6 µg·l⁻¹ Cd_{ss} (intervalo de confiança a 95 %: 1,3 – 3,2 µg·l⁻¹ Cd_{ss}) para um pH_{ss} variando entre 5 e 7;
- A maioria dos trabalhos consultados em que se observou uma boa correlação entre o teor de Cd na planta e o [Cd_{ss}] ou o [Cd_{ea}] foram feitos em solos contaminados com aquele elemento.

Sais neutros e soluções salinas não tamponadas

Nos sais neutros e soluções salinas não tamponadas englobam-se diversas soluções (BaCl₂, AlCl₃, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, NaNO₃, NH₄NO₃), com uma concentração variando entre 0,01 e 1 M (Lebourg *et al.*, 1996). Estas soluções salinas mobilizam os elementos vestigiais essencialmente da solução do solo, bem como do complexo de troca.

No entanto, por vezes empregam-se soluções salinas mais fracas (0,002-0,01 M) como simuladoras da solução do solo (Groenenberg *et al.*, 2010), assumindo que, em condições de campo, aquela solução tem uma concentração de eletrólitos variando naquele intervalo, quando o teor de humidade do solo se encontra entre a capacidade de campo e o coeficiente de emurchecimento (Bolt & Bruggenwert, 1976, cit. Groenenberg *et al.*, 2010).

O complexo de troca do solo, adsorvendo os iões metálicos carregados positivamente, como é o caso do Cd, tem um papel muito importante no armazenamento destes elementos, evitando a sua perda por lixiviação ao longo do perfil. Por outro lado, tem também uma função importantíssima na cedência daqueles elementos às plantas (Coutinho, 1989).

Os elementos vestigiais presentes nesta fase estão adsorvidos às superfícies de troca por ligações de natureza eletrostática relativamente fracas (adsorção não específica), podendo ser libertados por troca com outros iões presentes na solução do solo, ou presentes noutra superfície de troca em contacto com a primeira (Costa, 1973).

A fração de troca representa, geralmente, uma fração muito pequena relativamente à quantidade total de elementos presentes no solo (Costa, 1973). No conjunto dos metais pesados, o Cd parece ser o metal em que essa proporção é maior, por oposição ao Pb que está geralmente muito menos disponível. Gerritse *et al.* (1983) observaram que 10-50 % do Cd se encontrava na fração de troca, comparativamente a 1-5 % para o Pb, num estudo feito na Holanda na solução de 20 solos com teores totais de Cd variando deste 0,05 a 5,3 mg·kg⁻¹ e de Pb variando de 6 a 270 mg·kg⁻¹. Zhang *et al.* (2006) observaram uma proporção média de 7,9 % para o Cd no complexo de troca de 32 solos de reação ácida a muito ácida (81 % com pH(H₂O) (1:1) <5,5) representativos dos solos ocupados com esta cultura na maior província produtora de chá na China. No nosso País, Rodrigues *et al.* (2010b) referem uma proporção média de 8,3 % de Cd extraído pelo CaCl₂ 0,01 M, relativamente à fração extraída com água-régia, numa amostragem da camada superficial de 136 solos (Figura 2.14).

Os sais neutros de ácidos e de bases fortes, como é o caso do nitrato de sódio e do cloreto de cálcio, apresentam a vantagem de não alterar o pH nos locais de troca do solo e só terem força para retirarem os elementos adsorvidos na fração de troca ou presentes na solução do solo (Rao *et al.*, 2008).

Os sais de amónio formados a partir de ácidos fortes, como é o caso cloreto de amónio e do nitrato de amónio, podem, no entanto, diminuir ligeiramente o valor do pH em solos com baixo poder tampão (ISO 17402:2008; Rao *et al.*, 2008). Assim, em solos alcalinos, a concentração de metais extraídos pelo nitrato de amónio é superior à dos metais extraído pelo nitrato de sódio. Este aspecto pode ser considerado uma vantagem, na medida em as próprias raízes das plantas conseguem diminuir o valor do pH da rizosfera. De facto, esta foi uma razão adicional para a preferência pelo nitrato de amónio, relativamente ao nitrato de sódio, na Alemanha (McLaughlin *et al.*, 2000).

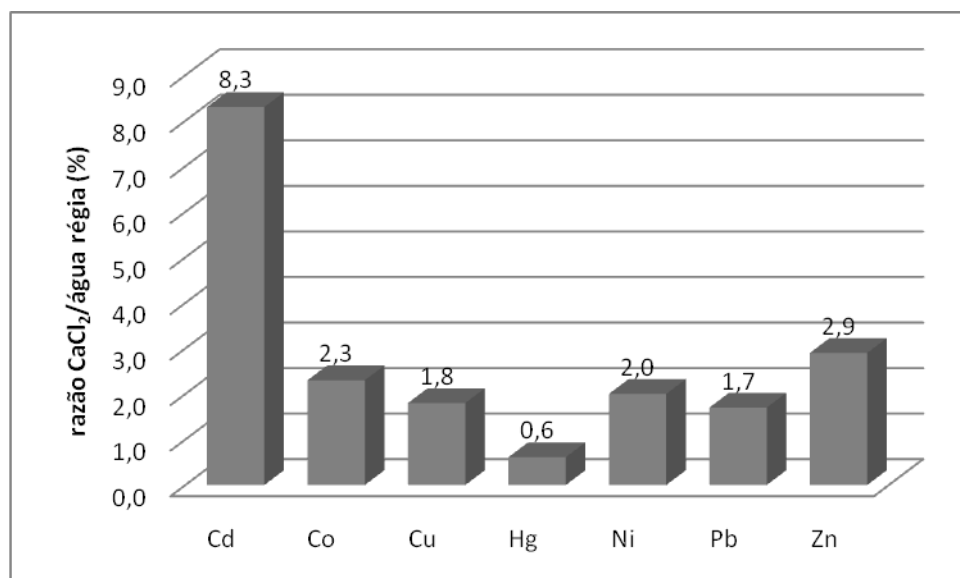


Figura 2.14 – Proporção média entre a fração de vários elementos vestigiais extraída pelo CaCl_2 0,01 M e a extraída pela água-régia na camada superficial de 136 solos amostrados em Portugal (Fonte: Rodrigues *et al.*, 2010b)

Os sais de ácidos fracos, como é o caso do acetato de amónio, podem, por outro lado, aumentar ligeiramente o pH com a possível precipitação dos metais na forma de hidróxido, um efeito contrariado, no entanto, pela complexação dos metais pelo acetato. Esta complexação também inibe a readsorção dos metais libertados nas superfícies de troca (Ure *et al.*, 1993; Rao *et al.*, 2008).

Os catiões mais comumente empregues nas soluções salinas são o Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+ e Mg^{2+} . Os aniões mais frequentemente utilizados são o Cl^- , NO_3^- e CH_3COO^- (Abreu *et al.*, 2002). Segundo estes autores, o ião cloreto apresenta a vantagem de não provocar alteração apreciável do pH do solo, nem afetar as outras frações. No entanto, é um anião complexante mais forte que o nitrato, o que é importante ter em consideração no caso do Cd, como já se referiu, e por isso é muitas vezes preferido o nitrato. O acetato, por outro lado, tem a desvantagem de dissolver os carbonatos, pelo que nos solos calcários extrai mais que a fração solúvel e de troca (Robbins *et al.*, 1984 cit. Abreu *et al.*, 2002).

Existe uma variedade relativamente grande de extratantes propostos por vários autores e mesmo adoptados pela legislação ambiental de alguns países, mas os mais empregues são o cloreto de cálcio 0,01 M, o nitrato de amónio 1 M e o nitrato de sódio 0,1 M.

Estes três extratantes serão, assim, abordados com mais pormenor.

CaCl_2 0,01 M

Embora já nos anos 70 tivessem sido feitos estudos sobre a possibilidade de utilização do CaCl_2 0,01 M para avaliar a biodisponibilidade de alguns metais, como o Al e Mn (Hoyt & Nyborg,

1971a,b), este método foi proposto oficialmente por Houba *et al.* (1990) como extratante universal, tendo sido normalizado nos Países Baixos em 1996, pela NEN 5704:1996²⁰. É o extratante empregue comumente pelo laboratório de análise de solos da Universidade de Wageningen²¹ na análise do pH, DOC, macro e micronutrientes, bem como de elementos vestigiais.

Algumas das vantagens apontadas por Houba *et al.* (1990; 1996a; 2000) para este extratante são: (i) possui uma força iônica (0,03 M) semelhante à força iônica que existe normalmente na solução do solo; (ii) o cálcio é o catião predominante no complexo de troca e na solução do solo; (iii) extrai simultaneamente nutrientes e metais, para além de ser o extratante por excelência na análise do pH; (iv) possibilita a extração de compostos orgânicos solúveis e neles podem ser determinados o C, N, P e S; (v) o Ca^{2+} facilita uma melhor coagulação na suspensão e permite evitar elevadas concentrações em sais, como seria o caso dos extratantes baseados em catiões monovalentes como o sódio ou o amónio; (vi) o procedimento de extração é muito simples; (vii) permite determinações analíticas precisas e exatas no extrato obtido; (viii) possibilita uma economia financeira considerável, ao ser um extratante universal.

Em 2000, Houba *et al.* apresentaram um extenso trabalho com os procedimentos laboratoriais para a análise de terra com CaCl_2 0,01 M relativamente a uma série de nutrientes e elementos contaminantes como o Cd, abordando quer a metodologia de extração quer a de determinação de cada elemento por diferentes técnicas (FAAS, GFAAS, ICP-OES, ICP-MS, etc.).

A metodologia proposta por Houba *et al.* (2000) apresenta-se sumariamente na Tabela 2.7, juntamente com a metodologia seguida por outros autores consultados.

Van Ranst *et al.* (1999) propuseram que a razão solo: solução deste método fosse de 1:5, de modo a conseguir maior número de amostras acima do limite de quantificação, dado que os teores de Cd, especialmente nos solos não contaminados, são, por norma, baixos. Dos autores consultados, embora bastantes usassem a proporção original (1:10) sugerida por Houba *et al.* (principalmente europeus), uma proporção considerável usou a proporção 1:5 (maioritariamente australianos e neozelandeses). O tipo e tempo de agitação, a filtração das amostras e também a concentração do extratante são outros aspectos que mais variam entre os vários autores, como se pode observar naquela Tabela.

O cloreto de cálcio é muito sensível a alterações no potencial redox. Consequentemente, a secagem da amostra ao ar – relativamente à análise feita diretamente no solo húmido – pode levar a resultados significativamente diferentes no que diz respeito ao Cd e a outros elementos (Simmons *et al.*, 2008). No entanto, os efeitos observados por estes autores foram aparentemente antagónicos em função da concentração deste reagente.

²⁰ NEN 5704:1996. *Soil - Sample preparation of soil - Extraction with a calcium chloride solution* (0.01 mol/l)

²¹ CBLB – *Chemisch Biologisch Laboratorium Bodem* (<http://www.cblb.wur.nl/UK/>)

Tabela 2.7 – Metodologia seguida na extração do Cd e outros elementos vestigiais do solo com CaCl₂ 0,01 M, por alguns dos autores consultados

| S : E ¹ g : ml | Extração | | | | Centrifugação | | Filtração ⁴ | Acidi- ficação | Determinação do Cd | Modif matriz | Autor(es) | País ⁵ |
|------------------------------|-------------------|---------|------------------|-------------------|---------------|------------|------------------------|---------------------------------------|--|-----------------|--------------------------------------|-------------------|
| | Agit ² | Tempo | rpm ³ | °C | min. | Velocidade | | | | | | |
| 1 : 10 | hor rec ou rot | 2 h | - | amb. ⁶ | 10 | 3000 g | - | - | - | - | Alvarenga <i>et al.</i> , 2008d | PT |
| 1 : 2 | rot | 48 h | - | - | - | - | - | - | GFAAS | - | Brus <i>et al.</i> , 2009b | CN |
| 10 : 100 | - | 24 h | 150 | - | - | - | 0,45 µm | HNO ₃ até pH2 | GFAAS | - | de Groot <i>et al.</i> , 1998 | NL |
| 2 : 20 | - | 3 h | - | - | - | - | - | - | ICP-MS padrão interno: In | - | Feng <i>et al.</i> , 2005 | CN |
| 1 : 5 | - | 16 h | - | - | 10 | 10000rpm | PSC 2,5 µm | - | GFAAS | - | Gray <i>et al.</i> , 1999 | NZ |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | GFAAS | - | Gupta & Aten, 1993 | CH |
| 10 : 100 | hor rec ou rot | 2 h | sem efeito | 20 | >10 | 1800 g | sem filtração | HCl 1M Nota 1 | GFAAS, FAAS, ICP-OES | Nota 2 | Houba <i>et al.</i> , 2000 | NL |
| 1 : 5 | | 16 h | - | - | - | - | - | - | - | - | Krishnamurti <i>et al.</i> , 2000 | AU |
| 5 : 50 | rot | 2h±5min | 30 | 20±2 | 10 | 1300 g | 0,22 µm | HCl ou HNO ₃ sp (0,5ml) | GFAAS | - | Lebourg <i>et al.</i> , 1998 | FR |
| 1 : 5 | - | 16 h | - | amb. | sim | - | 0,45 µm | HCl | GFAAS | - | Mann <i>et al.</i> , 2002 | AU |
| 10 : 25 | - | 30 min | - | 90 | não | - | PSC 2,5 µm | HNO ₃ (2 gotas) | ICP-OES (axial) | - | McBride <i>et al.</i> , 2004 | USA |
| 5 : 25 | - | 4 h | - | 20 | 20 | 4000 g | 0,45 µm | não | ICP-MS padrão interno: In | - | McLaughlin <i>et al.</i> , 1997 | AU |
| 1 : 5 | - | 2 h | - | - | - | - | PSC | HNO ₃ | ICP-OES (>10µg·l ⁻¹) GFAAS (<10µg·l ⁻¹) | - | Meers <i>et al.</i> , 2007a,b | BE |

¹ Proporção solo : extratante. A indicação de 1 g solo e 10 ml de solução significa apenas que o autor referiu a proporção solo : solução de 1:10; ² Agitador: hor rec - horizontal recíproco; rot – rotativo; ³ Emprega-se genericamente a designação rpm (rotações por minuto) para designar o nº de ciclos de qualquer tipo de agitador; ⁴ Tipo de filtros e porosidade: PSC = Papel, sem cinzas; PC = Policarbonato; ⁵ País de proveniência dos solos estudados; ⁶ amb. - temperatura ambiente; Nota 1: 0,1 ml HCl 1 M a 10 ml extrato; Nota 2: PdCl₂ 0,2 %; Nota 3: fosfato de amónio (1,2 % m/v).
(continua)

Tabela 2.7 – Metodologia seguida na extração do Cd e outros elementos vestigiais do solo com CaCl₂ 0,01 M, por alguns dos autores consultados (conclusão)

| S : E ¹ g : ml | Extração | | | | Centrifugação | | Filtração ⁴ | Acidi- ficação | Determinação do Cd | Modif matriz | Autor(es) | País ⁵ |
|------------------------------|-------------------|-------|------------------|--------|---------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------|--|-----------------|--------------------------------------|-------------------|
| | Agit ² | Tempo | rpm ³ | °C | min. | Velocidade | | | | | | |
| 1 : 5 | - | 4 h | - | - | 15 | 4650 g | - | HNO ₃ | GFAAS | - | Oliver <i>et al.</i> , 1999 | AU |
| 10 : 100 | - | 24 h | 150 | - | - | - | 0,45 µm | HNO ₃ até pH 2 | GFAAS | - | Peijnenburg <i>et al.</i> , 2000 | NL |
| 10 : 100 | rot | 2 h | 30 | 20 ± 2 | 10 | 3000 g | s/ filtração | HNO ₃ | ICP-MS e GFAAS | - | Pueyo <i>et al.</i> , 2004; 2005 | ES |
| 5 : 25 | rot | 4 h | - | 22-25 | sim | - | PSC 2,7µm | não | ICP-MS ou GFAAS | Nota 3 | Rayment & Lyons, 2010 | AUS e NZ |
| 1 : 8 | - | 2 h | - | - | 20 | 2000 rpm | 0,45 µm | sim | ICP-MS | - | Rieuwerts <i>et al.</i> , 2006 | UK |
| 3 : 30 | - | 2 h | - | amb. | 20 | 3000 g | s/ filtração | HCl 1M | ICP-MS padrão int: In (CeO ⁺ /Ce ⁺) <2 % | - | Rodrigues <i>et al.</i> , 2010b | PT |
| 10 : 100 | - | 2 h | - | - | - | - | PSC 2,5 µm | - | ICP-AES | - | Römkens <i>et al.</i> , 2009b; 2009a | TW |
| 1 : 5 | - | 4 h | - | - | - | - | - | - | - | - | Simmons <i>et al.</i> , 2008 | TH |
| 1 : 10 | - | 2 h | - | 20 | sim | Ultracen- trifugação | Membrana (PC); 0,4 µm | não | ICP-MS | - | Takeda <i>et al.</i> , 2006 | JP |
| 1 : 10 | - | 1 h | - | - | 30 | 6500 g | PSC 2,5 µm | não | GFAAS | - | Zhang <i>et al.</i> , 2006; 2010 | CN |

¹ Proporção solo : extratante. A indicação de 1 g solo e 10 ml de solução significa apenas que o autor referiu a proporção solo : solução de 1:10; ² Agitador: hor rec - horizontal recíproco; rot – rotativo; ³ Emprega-se genericamente a designação rpm (rotações por minuto) para designar o nº de ciclos de qualquer tipo de agitador; ⁴ Tipo de filtros e porosidade: PSC = Papel, sem cinzas; PC = Policarbonato; ⁵ País de proveniência dos solos estudados; ⁶ amb. - temperatura ambiente; Nota 1: 0,1 ml HCl 1 M a 10 ml extrato; Nota 2: PdCl₂ 0,2 %; Nota 3: fosfato de amónio (1,2 % m/v).

No que diz respeito à conservação das amostras de terra, Houba & Novozamsky (1998) recomendam que as amostras de terra para a análise de nutrientes facilmente extraíveis devam ser armazenadas a baixas temperaturas, pelo menos 4 °C. O estudo por eles feito não contemplou os elementos vestigiais, mas sim o pH, N-NO₃, N-NH₄⁺, N solúvel total, P, Na, K, Mg e C orgânico solúvel nos extratos de CaCl₂ 0,01 M.

Dada a formação de complexos entre o Cl e o Cd ou o Zn, aumentando a mobilidade destes elementos no solo como já foi referido anteriormente, uma das críticas feita à utilização deste método para a análise do Cd e do Zn é de que pode sobrestimar a quantidade destes elementos disponíveis para as culturas (Leece *et al.*, 2000, cit. Peijnenburg *et al.*, 2007).

Este método é recomendado por vários autores, preferencialmente ao uso de outros sais neutros na análise de elementos vestigiais em solos contaminados (Sahuquillo *et al.*, 2003; Pueyo *et al.*, 2004). Também é referido genericamente, com base em ensaios de longa duração, como um bom método para avaliar a disponibilidade dos elementos vestigiais nas plantas e na actividade biológica do solo (Kabata-Pendias, 2004). Rayment & Lyons (2010) referem que é um método útil para prever a fração fitodisponível do Cd, especialmente nos solos com baixa força iónica (pela intensa meteorização a que foram sujeitos) ou em laboratórios equipados com ICP-MS capazes, portanto, de quantificar o Cd nas baixas concentrações em que ele se apresenta normalmente nestes extratos.

Na Noruega o CaCl₂ 0,01 M é o extratante comumente empregue na análise de elementos vestigiais (Almås, 2012).

Em vários estudos comparativos de métodos de avaliação do Cd disponível para as plantas, a melhor (ou das melhores) estimativa(s) dessa disponibilidade foi obtida com o CaCl₂ 0,01 M:

- Ensaios em mini-talhões com alface e azevém, em 13 solos da Suíça contaminados com Cd, Cu, Pb e Zn ([Cd_{tot}] até 4,5 mg·kg⁻¹) (Gupta & Aten, 1993). Estes autores compararam o CaCl₂ 0,01 M e CaCl₂ 0,05 M com NaNO₃ 0,1 M, NH₄NO₃ 0,1 M, KNO₃ 0,1 M e NH₄OAc 0,5 M + EDTA 0,02 M. Embora tivessem preferido o NaNO₃ 0,1 M, o CaCl₂ 0,05 M, seguido do CaCl₂ 0,01 M, foi o que apresentou melhores coeficientes de correlação para aquelas culturas;
- Ensaios em vaso com alface, em nove solos neo-zelandeses não contaminados, quando comparado com a extração de Cd por água desmineralizada, Na₂EDTA 0.05 M, NH₄OAc 1 M (pH 7) e CaCl₂ 0,05 M (Andrews *et al.*, 1996, resumo);
- Num ensaio em câmara climatizada com 19 solos representativos dos Países Baixos, metade deles com contaminação antiga e 2 contaminados artificialmente ([Cd_{AR}] entre 0,045 e 18 mg·kg⁻¹) e a cultura da alface, colhida aos 35 dias (Peijnenburg *et al.*, 2000). Estes autores compararam a análise dos elementos vestigiais na solução do solo com a extração por CaCl₂ 0,01 M e consideraram que este é um bom método para a avaliação da capacidade do solo fornecer Cd e Zn à planta ($r^2=0,76(\log)^{***}$). Neste ensaio, a colheita do solo para análise foi feita simultaneamente com a colheita da alface;

- Numa amostragem efetuada no âmbito do programa QUASAR, levado a cabo pelo INRA, em França. Nesse estudo amostraram-se 163 parcelas agrícolas cultivadas com trigo mole (cultivares Trémie e Soissons), 121 das quais nunca tinham recebido lamas de depuração (Baize *et al.*, 2003). Estes autores analisaram o Cd, o Cr, o Cu, o Pb e o Zn extraídos pelo CaCl_2 0,01 M, NaNO_3 0,1 M e NH_4NO_3 0,1 M. Não apresentam valores, mas afirmam que, nos solos ácidos, existe uma correlação linear entre o Cd e Zn extraídos pelas três soluções e o respetivo teor no grão de trigo, que é mais elevada no caso do CaCl_2 0,01 M e do NH_4NO_3 1 M, que no caso do NaNO_3 0,1 M. Nos solos básicos essa correlação não foi encontrada, mas quer os extratantes, quer o trigo, extraem quantidades muito baixas de Cd e de Zn;
- Num ensaio em vaso, em câmara climatizada, com 13 solos (11 australianos e 2 americanos), com diferentes níveis de contaminação antiga ($[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ até $86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e cultura do trigo colhido 16 dias após germinação (Nolan *et al.*, 2005). Nesta comparação de métodos, referida atrás (ver p. 48) o CaCl_2 0,01 M foi o que, para o Cd (mas não para os outros elementos), se revelou simultaneamente com melhor coeficiente de determinação ($r^2=0,90$) e maior simplicidade de execução. A estas vantagens, os autores acrescentam o baixo custo, comparativamente com os outros métodos ensaiados;
- Numa amostragem de solos e folhas de chá, feita em 32 plantações da maior província produtora desta cultura, na China (Zhang *et al.*, 2006). Os solos eram maioritariamente de reação ácida a muito ácida, textura média e teores muito baixos a médios de M.O. O $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ variava entre $0,03\text{-}1,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média $0,40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Foram comparados cinco extratantes: CaCl_2 0,01 M; Mehlich-1; Mehlich-3; DTPA e NH_4OAc 1 M. O $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ variava entre 0 e $21 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média $5,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) e o coeficiente de correlação obtido com o teor de Cd na folha completamente expandida (2 meses de idade) era $r=0,956^{***}$. Estes autores afirmam que o CaCl_2 0,01 M pode ser encarado como o melhor método para a avaliação da disponibilidade dos metais pesados Cd, Cu, Pb e Zn para esta cultura;
- Ensaio em vaso em câmara climatizada, com trigo-sarraceno (*Fagopyrum esculentum* M.) em 16 solos agrícolas não contaminados, no Japão (Takeda *et al.*, 2006). Os solos, predominantemente de textura média a pesada, pouco ácidos ($\text{pH-H}_2\text{O}$ 4,8-6,0) e com teores muito variáveis de M.O. ($0,03\text{-}15 \%$), tinham um $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ variando entre $0,065\text{-}0,70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média $0,44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd). Estes autores compararam oito extratantes (água; HNO_3 1 M, 0,1 M e 0,01 M; EDTA 0,05 M a pH7, CaCl_2 0,01 M, NH_4NO_3 1 M, NH_4OAc 1 M a pH7) como indicadores do teor de 28 elementos. Não apresentam os teores de Cd e de outros elementos extraídos por cada método, apenas a % de extração relativamente ao teor total. O coeficiente de correlação (r) entre o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o Cd da parte aérea do trigo-sarraceno, colhida 21 dias após sementeira, foi $0,92^{**}$. Neste mesmo estudo, foi ensaiado o espinafre japonês (*Brassica rapa* L. var. *perviridis*), mas nenhum dos extratantes se revelou bom indicador do teor de Cd nesta cultura;
- Ensaios em vaso com feijoeiro, em 21 solos da Bélgica, com diferentes níveis de contaminação antiga ($[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ até $41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e comparação com outros 11

extratantes: solução do solo obtida por lisímetros *Rhizon*, NaNO_3 0,1 M, NH_4NO_3 1 M, NH_4OAc 1 M, MgCl_2 1 M, HOAc 0,11 M, HNO_3 0,5 M, HCl 0,1 M, DTPA, AAAC-EDTA e água-régia (Meers *et al.*, 2007b). Quer o CaCl_2 0,01 M, quer a solução do solo, o NH_4NO_3 1 M e o NaNO_3 0,1 M apresentaram coeficientes de correlação muito significativos ($p \leq 0,01$) com o respectivo teor de Cd no feijoeiro, colhido às 2 e 4 semanas. No entanto, o CaCl_2 0,01 M, seguido do NH_4NO_3 1 M, provaram ser mais versáteis ao apresentarem também coeficientes de correlação muito significativos com os teores dos outros quatro metais ensaiados (Cu, Ni, Pb, Zn);

- Ensaios de campo em 19 arrozais na Formosa, cujos solos apresentavam $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ variando desde 0,07 a 27,8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (devido principalmente à água de rega com contaminação de origem industrial e urbana) e comparação com HNO_3 0,43 M, HCl 0,1 M e EDTA 0,05 M (Römkens *et al.*, 2009a,b). Em cada arrozal foram ensaiadas 12 cultivares de arroz. O teor de Cd no grão de arroz integral estava altamente correlacionado com o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o $[\text{Zn}_{\text{CaCl}_2}]$ ($r^2 > 0,8$ para a relação logarítmica incluindo estes dois parâmetros). De referir que a colheita das amostras de terra foi feita simultaneamente à colheita do arroz, quando o arrozal foi drenado;
- Numa amostragem de solos e plantas de arroz (palha e grão) feita em 53 locais, no sudeste da China, em solos contaminados com Pb e Zn de origem mineira, mas pouco contaminados com Cd ($[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ até 1,49 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), e comparação com outros cinco extratantes: Mehlich-1; Mehlich-3; DTPA, NH_4OAc 1 M e EDTA 0,05 M (Zhang *et al.*, 2010). O $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ dos solos deste estudo variava entre 4,2 e 7,4 e o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ entre 11-83 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (média 18 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$). O coeficiente de correlação entre o Cd no arroz e o $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ era $r=0,832^{**}$, no grão, e $r=0,806^{**}$, na palha, só ultrapassado pelo NH_4OAc 1 M. Estes autores afirmam que o NH_4OAc 1 M e o CaCl_2 0,01 M podem ser encarados como os melhores métodos para a avaliação da disponibilidade dos metais pesados Cd, Cu, Pb e Zn para esta cultura. Observaram que, apesar de o $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ não ser elevado, 9,4 % das amostras de grãos de arroz apresentavam um teor de Cd superior a 0,20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd na matéria seca (valor limite para este elemento no grão daquela cultura, na legislação chinesa relativa à qualidade dos alimentos). Mas este caso poderá estar relacionado com os elevados níveis de Zn (128 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Pb (436 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) e Cu (132 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) observados nos solos estudados que podem ter interferido com a absorção de Cd pela planta.

Nalguns estudos, não envolvendo comparação de métodos, o CaCl_2 0,01 M foi considerado também como bom indicador da fitodisponibilidade de Cd:

- Para o trevo-subterrâneo (*Trifolium subterraneum* L.), em ensaios em vaso com solos recebendo diferentes níveis de fertilizantes fosfatados e sem adição de Cd, na Austrália (Whitten & Ritchie, 1991, resumo);
- Para o trevo violeta (*Trifolium pratense* L.), num ensaio em lisímetros com o objetivo de avaliar o efeito da aplicação ao longo do tempo de diferentes tipos de lamas, com teores baixos de Cd e solos mantidos a diferentes valores de pH, nos EUA (McBride *et al.*, 2004). Os solos foram considerados pouco contaminados (a maioria com $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$

$<1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), tendo um dos solos contaminação antiga ($20\text{-}25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{tot}}$). O coeficiente de correlação entre o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o teor de Cd no trevo foi $r=0,935^{**}$;

- Para o azevém-perene (*Lolium perenne* L.) e o azevém-anual (*Lolium multiflorum* Lam.), mas não para a couve (*Brassica oleracea* L.), numa amostragem de 105 pares de amostras de solo – planta colhidas em várias regiões de Portugal (Rodrigues *et al.*, 2012). O grupo de solos amostrados englobava solos não contaminados e solos com contaminação de origem industrial ou mineira ($[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ entre $0,1\text{-}3,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Os coeficientes de determinação (r^2) entre o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o [Cd] no azevém-perene e azevém-anual foram $0,53(\log)^{***}$ e $0,92(\log)^{***}$, respetivamente, sendo não significativo no caso da couve;

Porém, noutros estudos comparativos, o CaCl_2 0,01 M revelou estar mal relacionado com o teor de Cd extraível na planta:

- Num ensaio em vaso feito por Gray *et al.* (1999) com 10 solos não contaminados ($[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ variando entre $0,07$ e $1,34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), onde foram ensaiadas nove culturas: cereais (milho, cevada, trigo), hortícolas (couve, cenouras, alface) e pastagens (azevém, trevo e luzerna) e comparadas oito soluções extratantes: CaCl_2 0,01 M e 0,05 M; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M; NH_4NO_3 1 M; NH_4Cl 1 M; NH_4OAc 1 M (pH 7,0); EDTA 0,04 M (pH 6,0); AAAC-EDTA. Neste estudo, analisando os coeficientes de determinação cultura a cultura, o CaCl_2 0,01 M foi o pior dos extratantes, ao contrário, diga-se, do CaCl_2 0,05 M que teve um desempenho superior, só ultrapassado pelo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M e o NH_4Cl 1 M;
- Em ensaios de campo realizados em solos agrícolas não contaminados e cultivados com trigo, também no Sul da Austrália (Oliver *et al.*, 1999). Estes autores colheram amostras de terra em 14 campos num ano e em 17 campos noutro ano, comparando o teor de Cd no grão de trigo com o teor deste elemento extraído por EDTA 0,05 M a pH6, CaCl_2 0,01 M e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. Os autores afirmam que os baixos teores de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ ($\leq 17,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) tornaram difícil a quantificação deste elemento, mesmo por GFAAS, implicando um passo acrescido de concentração da amostra. Concluem que não há nenhum ganho em usar extratantes específicos para o Cd e que o pH é um melhor indicador da disponibilidade de Cd;
- Num ensaio em vaso com 11 solos não contaminados ($[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ variando entre $0,117$ e $0,365 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) do sul da Austrália, com clima mediterrânico (Krishnamurti *et al.*, 2000). Estes autores compararam sete métodos de extração (CaCl_2 0,01 e 0,05 M, Na_2EDTA , DTPA 0,005 M a pH 7,3, NH_4NO_3 1 M, AAAC-EDTA e NH_4Cl 1 M), procurando avaliar qual o que melhor se relacionava com o teor de Cd no trigo duro, colhido às cinco semanas. Neste estudo, o teor de Cd extraído pelo CaCl_2 0,01 M variou entre $10\text{-}45 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e não estava correlacionado com o Cd do trigo, ao contrário do CaCl_2 0,05 M, que extraiu o dobro do Cd do solo ($21\text{-}103 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) e teve um coeficiente de determinação superior $r^2=0,58^{**}$. O melhor do teste foi o NH_4Cl ($r^2=0,86^{***}$);
- Num ensaio em vaso com 15 solos não contaminados ($[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ até $0,88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), provenientes de várias regiões da China e a cultura da cevada colhida às 6 semanas (Feng *et al.*, 2005). Estes autores compararam o CaCl_2 0,01 M, DTPA 0,005 M a pH

- 7,3, EDTA 0,04 M, NaNO₃ 0,1 M, bem como uma solução de ácidos orgânicos (acético, láctico, cítrico, málico e fórmico) nas proporções (molares) 4:2:1:1:1 correspondendo a uma concentração 0,01 M, sendo o Cd determinado por ICP-MS. Não são apresentados os resultados obtidos pelos vários métodos. No caso do Cd, o coeficiente de correlação com o teor da planta não foi significativo para todas as soluções, excepto para a solução de ácidos orgânicos;
- Numa amostragem simultânea de 50 solos das principais regiões produtoras de batata do Sul da Austrália e de tubérculos de batateira neles cultivados (diferentes variedades, colhidas à senescência das folhas) (McLaughlin *et al.*, 1997). Os solos, predominantemente de textura ligeira, com boa drenagem e, na generalidade, fortemente fertilizados e com uma condutividade eléctrica elevada. Não estavam contaminados com Cd ($[Cd_{AR}]$ até 0,17 mg·kg⁻¹), mas na solução do solo a concentração deste elemento era relativamente elevada (0,3 – 25 µg·l⁻¹, com uma média de 5,7 µg·l⁻¹). Estes autores analisaram o teor de Cd extraível nos solos pelo CaCl₂ 0,01 M e pelo Ca(NO₃)₂ 0,01 M, tendo verificado que o teor de Cd nos tubérculos estava relacionado com o grau de complexação do Cd com o Cl na solução do solo e não com a actividade do Cd²⁺ na solução nem o teor de Cd extraído pelos sais neutros ensaiados;
 - No ensaio em vaso com 16 solos não contaminados do Japão e a cultura do espinafre japonês (*Brassica rapa* L. var. *perviridis*) colhido 3 semanas após sementeira (Takeda *et al.*, 2006). Neste ensaio, nenhum dos 8 métodos ensaiados se revelou bom indicador do teor de Cd no espinafre japonês, ao contrário do trigo-sarraceno, em que o CaCl₂ 0,01 M, a extração aquosa e ainda outros sais se revelaram como bons indicadores, tal como se referiu anteriormente;
 - Numa amostragem de 20 solos de arrozais (0-20cm) e de 2 cultivares de arroz, numa região com arrozais muito contaminados com Cd (média $[Cd_{AR}]$ = 36,7 mg·kg⁻¹) e Zn (média $[Zn_{AR}]$ = 1704 mg·kg⁻¹) devido à rega com águas contaminadas de minas, na Tailândia (Simmons *et al.*, 2008). Cada solo, colhido na altura do enchimento do grão, foi analisado seco ao ar e no estado húmido com CaCl₂ 0,01, 0,05 e 0,1 M e NH₄NO₃ 1 M. No solo seco ao ar, não foi encontrada nenhuma relação entre o teor de Cd no grão de arroz e o teor extraível de Cd do solo, por qualquer dos métodos ensaiados. Aquele só estava significativamente relacionado com o teor de Cd extraível do solo no estado húmido pelo CaCl₂ 0,1 M e quando o pH(H₂O) era incluído como covariável ($r^2=0,64$);
 - Numa amostragem de 73 solos de arrozais e grão de 6 cultivares de arroz, numa região com arrozais contaminados com Cu, Cd e Pb de origem industrial, na China (Cd extraível pelo HNO₃ 0,43 M – Cd_{HNO₃} - variando entre 0,23 e 10,8 mg·kg⁻¹) (Brus *et al.*, 2009b). As amostras de terra foram colhidas com o solo já drenado, pouco antes da colheita do arroz, sendo a terra seca ao ar analisada com CaCl₂ 0,01 M e com HNO₃ 0,43 M. Aqueles autores afirmam que o modelo de regressão entre o teor de Cd no grão de arroz e o $[Cd_{HNO_3}]$, incluindo o pH e os teores de argila e M.O. como co-variáveis, apresentou um coeficiente de determinação mais elevado ($r^2=0,66$) do que o modelo em que apenas se relacionava o Cd extraível pelo CaCl₂ 0,01 M como

variável independente ($r^2=0,28$). Ainda segundo aqueles autores, nas amostras secas ao ar, o pH e o potencial redox são diferentes das condições prevalentes no solo na altura em que o Cd se acumula no grão e o HNO_3 0,43 M será menos sensível que o CaCl_2 às alterações de potencial redox e de pH que ocorrem quando o solo do arrozal é seco ao ar;

Na Tabela 2.8 apresentam-se sumariamente os coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares entre o teor de Cd extraído pelo CaCl_2 0,01 M e o respetivo teor em diversas plantas, obtidas por alguns dos autores consultados. Indicam-se algumas das condições experimentais em que foram obtidas. Em apenas um dos casos (um dos 19 solos de Peijnenburg *et al.*, 2000) o solo foi contaminado por aplicação de sais de Cd. Em todos os outros estudos a contaminação, quando existente, era antiga, resultando da aplicação de lamas, de poluição atmosférica, ou de origem mineira.

Tabela 2.8 – Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o teor de Cd extraído pelo CaCl_2 0,01 M e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas

| Cultura ensaiada (Orgão analisado; idade da planta) ¹ | r^2 | n.º mét ² | Tipo de ensaio/ estudo | N.º de solos/ trat. | Conta- mina- ção ³ | Características dos solos | Cd (tot, AR ou HNO_3) | | $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | Autor(es) | País ⁵ |
|--|------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---|--|---|--|---------------------|--------------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | Int. var. ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | m; med ⁴ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | Int. var. | m; med ⁴ | | |
| Arroz (3 cv spp Japonica e 3 cv híbrido) (grão integral) | 0,28(log) | 2 | Amos- tragem | 73/73 | NC a C | | Cd_{HNO_3} 0,23-10,8 | m=2,21 med=1,33 | <0,6-248 | med=3,0 | Brus <i>et al.</i> , 2009b | CN |
| Cevada (p.a.; 6 sem.) | 0,04ns | 5 | Vasos | 15/15 | NC | pH- CaCl_2 : 4,7-7,4 M.O.: 0,7-6,7% | Cd_{tot} 0,20-0,88 | m=0,38 | - | - | Feng <i>et al.</i> , 2005 | CN |
| Milho (p.a.; 4 m) | 0,51(log)* | | | | | | | | | | | |
| Cevada (p.a.; 4 m) | 0,66(log)** | | | | | | | | | | | |
| Trigo (p.a.; 4 m) | 0,44(log)* | | | | | | | | | | | |
| Couve (p.a.; 3 m) | 0,32(log)ns | | | | | | | | | | | |
| Azevém (p.a.; 2,5 m) | 0,52(log)* | 8 | Vasos | 10/10 | NC | pH- H_2O : 4,8-6,1 M.O.: 4,1-22,4% | Cd_{tot} 0,03-1,34 | m=0,36 med=0,19 | 1-33 | m=16,8 | Gray <i>et al.</i> , 1999 | NZ |
| Cenoura (raíz; 3 m) | 0,48(log)* | | | | | | | | | | | |
| Alface (p.a.; 3 m) | 0,38(log)ns | | | | | | | | | | | |
| Trevo (p.a.; 3 m) | 0,42(log)* | | | | | | | | | | | |
| Luzerna (p.a.; 3 m) | 0,58(log)* | | | | | | | | | | | |
| Alface Azevém | 0,45(log) 0,54(log) | 6 | Mini- talhões | 13/13 | NC a C | pH: 5,6-7,6 M.O.: 2,6-10,9% | $\text{Cd}_{\text{HNO}_3, 2\text{M}}$ 0,29-4,50 | m=1,15 med=0,54 | - | - | Gupta & Aten, 1993 | CH |
| Trigo duro (p.a.; 5 sem.) | 0,05ns | 7 | Vasos | 11/11 | NC | pH- H_2O : 4,9-8,4 M.O.: 0,6-4,1% | Cd_{tot} 0,12-0,37 | m=0,26 med=0,28 | 10-45,0 | m=23,7 | Krishnamurti <i>et al.</i> , 2000 | AU |
| Trevo (p.a.; floração) | 0,87** | - | Lisíme- tros | 2/90 | Nota 1 | pH- H_2O : 3,9-8,0 | Nota 1 | - | 1-600 | - | McBride <i>et al.</i> , 2004 | USA |

¹ p.a. = parte aérea; idade da planta à colheita expressa em dias (d), semanas (sem.) ou meses (m); ² n.º de métodos em comparação; ³ Contaminação dos solos com Cd: NC-não contaminados; PC-pouco contaminados; C-contaminados; MC-Muito contaminados; ⁴ m= média; med= mediana; ⁵ País de proveniência dos solos estudados; ns – não significativo ($p>0,05$); * significativo ($p\leq 0,05$); ** muito significativo ($p\leq 0,01$); *** - altamente significativo ($p\leq 0,001$);

Nota 1: Solos maioritariamente pouco contaminados (< 1,5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd-tot). Um solo contaminado há 20 anos (20-25 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd-tot);

(continua)

Tabela 2.8 – Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o teor de Cd extraído pelo CaCl_2 0,01 M e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas (continuação)

| Cultura ensaiada (Orgão analisado; idade da planta) ¹ | r^2 | n.º mét ² | Tipo de ensaio/ estudo | N.º de solos/ trat. | Conta- mina- ção ³ | Características dos solos | Cd (tot, AR ou HNO_3) | | $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | Autor(es) | País ⁵ |
|--|---|-------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---|---|---|--|---------------------|-----------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | Int. var. ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | m; med ⁴ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | Interv. var. | m; med ⁴ | | |
| Batateira (tubérculos) | ns (s/ indicar valor) | 4 | Amos- tagem | 50/50 | NC | pH- H_2O : 4,4-8,7 M.O.: 0,5-7,2% | Cd_{AR} 0,01-0,17 | m=0,08 med=0,07 | 0,2-26,7 | m=7,3; med=5,1 | McLaughlin <i>et al.</i> , 1997 | AU |
| Feijoeiro (p.a.; 4 sem.) | 0,58** | 13 | Vasos | 21/21 | C | pH- H_2O : 3,6-8,2 M.O.: 0,9-12,8% | Cd_{AR} 0,2-41,4 | m=8,11 med=2,20 | - | - | Meers <i>et al.</i> , 2007a,b | BE |
| Trigo cv. Frame (p.a.; 16 d) | 0,90(log) | 3 | Vasos | 13/13 | MC | pH: 3,6-8,1 Ctot: 0,1-11,4% | Cd_{AR} 0,11-85,6 | m=13,2 med=4,6 | 3,6- 3550 | - | Nolan <i>et al.</i> , 2005 | AU e USA |
| Trigo cv Eagle e Egret (grão) | Eagle: 0,48** e 0,45***; Egret: 0,39** e 0,22* | 3 | Amos- tagem | 17/31 Nota 2 | NC | pH- CaCl_2 : 5,4-7,8 M.O.: 1,0-17,4% | - | - | 0-17,5 | - | Oliver <i>et al.</i> , 1999 | AU |
| Alface (p.a.; 35 d) | 0,76*** (log) | 3 | Câmara climatiz | 19/19 | NC a C | pH- CaCl_2 : 3,1-7,2 | Cd_{AR} <0,04-18,4 | m=3,40 med=0,73 | 1-3103 | m=431; med=40 | Peijnenburg <i>et al.</i> , 2000 | NL |
| Azevém-perene | 0,53*** (log) | | | 73 | | | | | | | | |
| Couve (<i>B. oleracea</i>) | ns | - | Amos- tagem | 9 | NC a C | pH- CaCl_2 : 3,1-7,0 M.O.: 1,9-9,1% | Cd_{AR} 0,10-3,7 | - | 1-440 | - | Rodrigues <i>et al.</i> , 2012 | PT |
| Azevém-anual (p.a.; maturação) | 0,92*** (log) | | | 23 | | | | | | | | |
| Arroz | | | | | | | | | | | | |
| ssp Japonica (6cvs) | 0,86(log)*** | | | 19/ | | | | | | | | |
| ssp Indica (6cvs) | 0,73(log)*** ; | 4 | Campo | 3265 | C | pH- CaCl_2 : 4,7-6,3 M.O.: 2,7-8,7% | Cd_{AR} 0,06-29,4 | m=3,8 med=0,64 | 1-3200 | m=290; med=40 | Römken <i>et al.</i> , 2009a,b | TW |
| (grão integral; maturação) | Covar: pH e Zn- CaCl_2 | | | | | | | | | | | |

¹ p.a. = parte aérea; idade da planta à colheita expressa em dias (d), semanas (sem.) ou meses (m); ² n.º de métodos em comparação; ³ Contaminação dos solos com Cd: NC-não contaminados; PC-pouco contaminados; C-contaminados; MC-Muito contaminados; ⁴ m = média; med = mediana; ⁵ País de proveniência dos solos estudados; ns – não significativo ($p>0,05$); * significativo ($p\leq 0,05$); ** muito significativo ($p\leq 0,01$); *** - altamente significativo ($p\leq 0,001$);

Nota 2: Amostragem feita em 2 anos (14 solos no ano 1 e 17 no ano 2, repetindo 12 dos locais e amostrando 2cv em cada local. Correlação feita separadamente para cada ano de colheita e cv;

(continua)

Tabela 2.8 – Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o teor de Cd extraído pelo CaCl_2 0,01 M e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas (conclusão)

| Cultura ensaiada (Órgão analisado; idade da planta) ¹ | r^2 | n.º mét ² | Tipo de ensaio/ estudo | N.º de solos/ trat. | Conta- mina- ção ³ | Características dos solos | Cd (tot, AR ou HNO_3) | | $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | Autor(es) | País ⁵ |
|--|-------------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|--|---|---|--|---------------------|---------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | Int. var. ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | m; med ⁴ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | Interv. var. | m; med ⁴ | | |
| Arroz (grão) | ns | 2 | Amos- tragem | 20/20 | MC | pH- H_2O : 5,7-7,6 M.O.: 22,1-41,7% | Cd_{AR} 2,38-168 | m=36,6 | 26 – 421 Nota 3 97 – 415 Nota 4 | m=89 m=149 | Simmons <i>et al.</i> , 2008 | TH |
| Espinafre japonês | 0,01ns | 8 | Câmara climatiz | 16/16 | NC | pH- H_2O : 4,8-6,0 M.O.: 0,03-15% | Cd_{tot} 0,07-0,70 | m=0,44 med=0,42 | - | m=19 Nota 5 | Takeda <i>et al.</i> , 2006 | JP |
| Trigo sarraceno (p.a.; 21d) | 0,85** | | | | | | | | | | | |
| Planta do chá (folha c 2 m) | 0,91*** | 5 | Amostrag em | 32/32 | NC | pH- H_2O : 3,4-6,6 M.O.: 6,3-34,7% | Cd_{AR} 0,03-1,09 | m=0,40 | 0-21 | m=5,5 | Zhang <i>et al.</i> , 2006 | CN |
| Arroz (grão e palha) | Grão: 0,69** Palha: 0,65** | 6 | Amostrag em | 53/53 | PC | pH- H_2O : 4,2-7,4 M.O.: 19,1-36,5% | Cd_{AR} 0,11-1,99 | m=0,39 | 11-83 | m=18 | Zhang <i>et al.</i> , 2010 | CN |

¹ p.a. = parte aérea; idade da planta à colheita expressa em dias (d), semanas (sem.) ou meses (m); ² n.º de métodos em comparação; ³ Contaminação dos solos com Cd: NC-não contaminados; PC-pouco contaminados; C-contaminados; MC-Muito contaminados; ⁴ m = média; med = mediana; ⁵ País de proveniência dos solos estudados; ns – não significativo ($p>0,05$); * significativo ($p\leq 0,05$); ** muito significativo ($p\leq 0,01$); *** - altamente significativo ($p\leq 0,001$);

Nota 3: Análise feita na terra seca; Nota 4: Análise feita sem secagem da terra; Nota 5: Valor deduzido da (média Cd-tot) * ($\text{Cd}-\text{CaCl}_2/\text{Cd-tot}$)

São escassos os trabalhos que referem o levantamento do teor em elementos vestigiais extraíveis com CaCl_2 0,01 M em solos considerados não contaminados, de um dado país ou região, semelhante ao que foi feito na Alemanha com o nitrato de amónio (Prüß, 1997). Tivemos acesso a três estudos:

- No Sul da Austrália, em 11 solos considerados representativos dos usados para produção de trigo, não contaminados, ($[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ variando entre 0,036 e 0,195 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e com $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ variando entre 4,9 e 8,4, o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ variou entre 10,0 e 45,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma média de 23,7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Krishnamurti *et al.* (2000);
- Na Bélgica, Meers *et al.* (2007a) apresentam os teores de Cd extraído pelo CaCl_2 em 11 solos não contaminados que os autores consideram como referência para os solos belgas (Tabela 2.9).

Tabela 2.9 – Teores de Cd extraível com CaCl_2 0,01 M em 11 solos não contaminados da Bélgica, agrupados consoante o respectivo pH (adaptado de Meers *et al.*, 2007a)

| Cd ext. CaCl_2 0,01 M ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | | |
|---|------|------------------|------|
| Solos com pH < 7 | | Solos com pH > 7 | |
| Média \pm s | Máx. | Média \pm s | Máx. |
| 34 \pm 22 | 61 | 0,9 \pm 0,5 | 1,5 |
| x \pm s _m – média \pm desvio padrão da média | | | |

- Em França, foi efetuado um levantamento em 180 solos cultivados com trigo, 120 dos quais nunca tinham recebido lamas de depuração, tendo sido analisados, entre outros parâmetros, o Cd extraído pelo CaCl_2 0,01 M. Em 90 % dos solos o teor deste elemento era inferior a 12,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de 1,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e um valor máximo de 55 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Baize *et al.*, 2005, cit. ADEME & APCA, 2005).

Em Portugal, a Universidade de Aveiro, em colaboração com o Centro de Investigação Alterra, da Universidade de Wageningen, efetuou, recentemente, um levantamento do teor de Cd e de outros 19 elementos potencialmente tóxicos nas frações pseudo-total (água-régia), “reativa” (HNO_3 0,43 M) e “disponível” (CaCl_2 0,01 M) da camada superficial (0-15 cm) de 136 solos com ocupação agrícola (Rodrigues *et al.*, 2010b,c). Os solos amostrados foram colhidos em várias regiões do País, apresentando alguns deles contaminação de origem mineira ou industrial. O $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ variava entre 0,1 e 3,7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (mediana 0,4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ entre 0,001 e 0,44 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (mediana 0,031 e média 0,051 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Diversos autores apresentaram propostas para valores críticos do $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$, designadamente:

- McLaughlin *et al.* (2000) consideram como:
 - Teores baixos de Cd extraível pelo CaCl_2 0,01 M - < 5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;
 - Teores médios - entre 5 e 15 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd;
 - Teores altos - > 15 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd.
- Römkens *et al.* (2011), nos solos de Formosa, derivaram limiares de concentração de Cd no solo extraído pelo CaCl_2 0,01 M (que os autores designam de “soil quality

standards - SQS”), que assegurem que não seja ultrapassado o nível máximo de Cd nos grãos de arroz, fixado pela norma de qualidade dos alimentos em uso na Formosa;

- Rodrigues *et al.* (2012) no nosso País, desenvolveram funções de transferência entre o teor de uma série de elementos vestigiais no azevém perene, no azevém anual e na couve, em função do respetivo teor no solo, extraído por água-régia e associado a outras características do solo. Apresentaram, ainda, uma proposta de derivação de limiares de concentração no solo de alguns desses elementos (As, Cd, Hg e Pb), tendo em conta os níveis máximos impostos pela legislação europeia para os alimentos destinados à alimentação humana e animal.

O trabalho de Römken *et al.* (2011), bem como o de Rodrigues *et al.* (2012) serão abordados com mais detalhe no ponto 2.2.4.

Os dois estudos ora apresentados (Römken *et al.*, 2011; Rodrigues *et al.*, 2012) e a classificação proposta por McLaughlin *et al.* (2000) parecem ser as únicas propostas publicadas relativas a valores limite para o Cd extraído com CaCl_2 0,01 M.

Embora a concentração 0,01 M seja, de longe, a mais largamente utilizada, o cloreto de cálcio é empregue por outros autores noutras concentrações:

- CaCl_2 0,001 M – Adotado na ISO/TS 21268-3:2007, teste de percolação destinado a estudar a facilidade de lixiviação dos elementos inorgânicos e orgânicos do solo;
- CaCl_2 0,0025 M - Utilizado por Ingerwesen & Streck (2005), referindo que o mesmo proporciona informação sobre a quantidade de Cd e Zn na solução do solo. Consideram que, nas condições da *Wastewater Irrigation Area* de Brawnschweig, Alemanha, a manutenção do solo em equilíbrio com aquela solução, durante 24h, permite determinar, com boa aproximação, a concentração de Cd na solução do solo. Referem, ainda, que utilizaram este extratante uma vez que a força iónica da solução de CaCl_2 0,0025 M é a força iónica média da água de rega e o Cl e o Ca são o principal anião e catião, respetivamente, na água residual;
- CaCl_2 0,05 M – Ensaiado, entre outros métodos, por: Bjerre & Schierup (1985), na Dinamarca; Jackson & Alloway (1991a), no Reino Unido; Krishnamurti *et al.* (1995b), no Canadá; Aten & Gupta (1996), na Suíça; Andrews *et al.* (1996) na Nova Zelândia; Gray *et al.* (1999), também na Nova Zelândia; Simmons *et al.* (2008), na Tailândia; No entanto, apenas Jackson & Alloway (1991a) e Andrews *et al.* (1996) referem que foi o extratante que se apresentou melhor relacionado com o teor de Cd nas plantas estudadas;
- CaCl_2 0,1 M – Ensaiado, entre outros, por Aten & Gupta (1996), na Suíça; Sanders *et al.* (1986), na Dinamarca; Smilde *et al.* (1992), nos Países Baixos; McGrath *et al.* (2000), no Reino Unido; Simmons *et al.* (2008), na Tailândia e Houba *et al.* (1996a), nos Países Baixos. Houba *et al.* (1996a) consideram que esta concentração mais elevada de CaCl_2 complica a análise química, para além do facto de se afastar bastante da força iónica normal na solução do solo. Segundo Rayment & Lyons

(2010) este método é útil para prever a fração fitodisponível de Cd no solo, particularmente em laboratórios sem acesso a ICP-MS, dado que se obtêm concentrações de Cd nos extratos relativamente mais elevadas do que com a concentração 0,01 M. Estes autores, no seu livro de métodos de análise de solos para a região da Australásia, propõem uma relação solo:solução de 1:2,5 com 2 h de extração;

- CaCl_2 1 M – Young *et al.* (2000) e Datta & Young (2005), ambos no Reino Unido.

Em sùmula, da pesquisa feita para esta dissertação, ressalta que o CaCl_2 0,01 M foi o extratante mais empregue nos estudos de biodisponibilidade do Cd para as plantas. Foi, também, dos extratantes mais propostos pelos vários autores, pelo facto de estar bem relacionado com a disponibilidade do Cd para as culturas, mas também, entre outras vantagens, por ser uma metodologia simples de extração e acessível economicamente.

NH_4NO_3 1 M

O método empregando NH_4NO_3 1 M foi proposto por Symeonides e McRae (1977, cit. Krishnamurti *et al.*, 2000).

A solução de nitrato de amónio extrai os elementos vestigiais mais facilmente mobilizáveis do solo mineral ou seja solúveis em água, presentes na fração de troca e fazendo parte de complexos organo-metálicos solúveis (ISO 19730:2008).

O trabalho inicial, desenvolvido por Symeonides e McRae, no Reino Unido, foi realizado com 25 solos contaminados pela adição de quantidades bastante elevadas de Cd (50 e 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd). Deste modo, obteve-se uma boa correlação entre o teor de Cd extraível e o teor na planta testada (rabanete) (Hall *et al.*, 1998; McLaughlin *et al.*, 2000).

Também no Reino Unido, Alloway e Morgan (1986, cit. McLaughlin *et al.*, 2000) observaram que o Cd do solo extraído pelo NH_4NO_3 1 M ($\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$) se encontrava bem relacionado com a absorção de Cd por culturas hortícolas, num estudo envolvendo 40 solos contaminados.

Na segunda metade da década de 80 e primeira metade da década de 90 foram feitos estudos intensivos com o NH_4NO_3 1 M na região alemã de Baden-Württemberg, envolvendo não só o aperfeiçoamento do procedimento operativo desse método, como o levantamento de quatro centenas de pares de amostras de solo (camada superficial) e respetiva cultura agrícola, naquela região (Prüß, 1992, cit. McLaughlin *et al.*, 2000). Segundo estes autores, o NH_4NO_3 foi preferido relativamente ao NaNO_3 por duas razões:

- i. O valor do pH da solução de nitrato de amónio é idêntico ao da solução de CaCl_2 0,01 M, usada naquela região alemã para a determinação do pH;
- ii. Nos solos alcalinos, o nitrato de amónio extrai maior quantidade de metais que o nitrato de sódio o que, associado à capacidade de as plantas também diminuir o

valor do pH da rizosfera, exsudando ácidos orgânicos de baixo peso molecular e mobilizando assim os metais, foi considerado uma vantagem por Prüß.

Na Figura 2.15 apresenta-se a relação entre o teor de Cd no grão de trigo e $[Cd_{NH_4NO_3}]$ na camada superficial do solo observada por Prüß (1997), para solos do sudoeste da Alemanha.

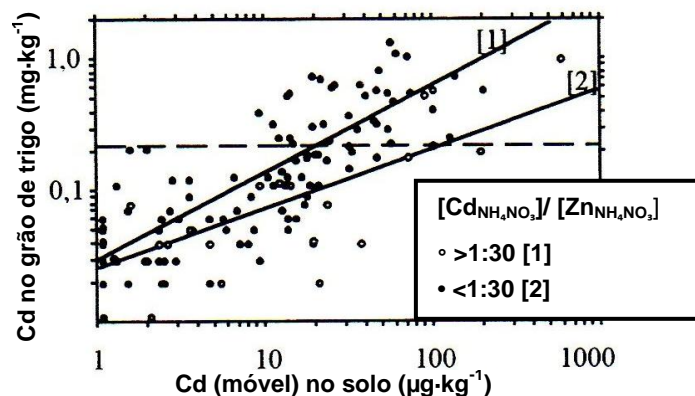


Figura 2.15 - Relação entre o teor de Cd nos grãos de trigo e o teor de Cd ext. NH_4NO_3 1 M na camada superficial de solos agrícolas do Estado de Baden-Württemberg, Alemanha (adaptado de Prüß, 1997)

Na Figura 2.15 a linha horizontal a tracejado indica o teor máximo permissível de Cd no grão de trigo, segundo o regulamento comunitário em vigor, na altura. Pode observar-se que, no rectângulo circunscrito por essa linha e o valor de $10 \mu g \cdot kg^{-1} Cd_{NH_4NO_3}$ (correspondendo a valores baixos a médios de Cd no solo) não parece existir relação entre as duas variáveis. Também Merkel (1996 cit. Gryschko *et al.*, 2005) observou uma relação baixa entre os teores de elementos vestigiais no trigo e os baixos teores no solo extraídos pelo NH_4NO_3 .

Noutros estudos, feitos na Alemanha durante a década de 90, foi encontrada uma correlação satisfatória entre o teor de elementos vestigiais extraídos pelo NH_4NO_3 1 M e o respetivo teor em diferentes espécies de plantas (Birke & Werner, 1991; Liebe *et al.*, 1997, LABO, 1998 citados por Schöning & Brümmer, 2008). No entanto, o tipo de publicação e o facto de estarem escritos em alemão não nos permitem obter mais informações sobre essa investigação, nomeadamente quais as espécies estudadas e se os solos estavam contaminados ou não.

O trabalho levado a cabo na região de Baden-Württemberg com este extratante culminou com a passagem, em 1997, do método a norma alemã DIN 19730²² e a fixação, no Regulamento para a proteção do solo daquela região, de valores para a fração fitodisponível de vários elementos vestigiais (designados pelos autores por elementos vestigiais móveis) (Prüß, 1997):

- i. Valores de referência (*Background values*)²³ - Indicativos de solos “quase naturais”, variáveis em função do $pH(CaCl_2)$. Correspondem ao percentil 90 do

²² DIN 19730:2008 - Bodenbeschaffenheit - Extraktion von Spurenelementen aus Böden mit Ammoniumnitratlösung. Berlin: Beuth.

²³ Em alemão: *Hintergrundwerte* (Níveis de fundo = *background levels*) ou *Referenzwerte* (Valores de referência = *reference values*)

[Cd_{NH₄NO₃}] encontrado nos solos da região alemã de Baden-Württemberg (Figura 2.16 e Tabela 2.10);

- ii. Valores de referência para solos cultivados (*Trigger values*) - valores que, caso não sejam ultrapassados no solo, indicam 95 % de probabilidade de as plantas cultivadas no solo em análise apresentarem teores de elementos vestigiais inferiores aos respectivos limites impostos pela legislação alemã para as culturas agrícolas e forrageiras (Tabela 2.11);
- iii. Valores limite associados a 70 % de probabilidade (*Grenzwerte, Belastungswerte* ou *Maßnahmenwerte*²⁴ em alemão, que Prüeß traduz por *threshold values* no seu trabalho, mas que na realidade são melhor traduzidos por *action values*) - a serem excedidos no solo, relativamente a algum elemento vestigial indicam que há 70 % de probabilidade de as plantas nele cultivadas terem um teor desse elemento que excede o respectivo limite imposto pela legislação alemã para as culturas agrícolas e forrageiras (Tabela 2.12);

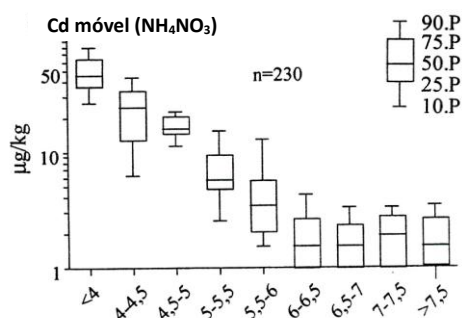


Figura 2.16 – Distribuição percentual do [Cd_{NH₄NO₃}] nos solos considerados não contaminados do Estado de Baden-Württemberg, Alemanha, em função do pH(CaCl₂) (Prüeß, 1997)

Tabela 2.10 - Valores de referência para a fração fitodisponível de Cd (Cd_{NH₄NO₃}), em função do pH(CaCl₂) do solo, no Estado de Baden-Württemberg, Alemanha (Prüeß, 1997)

| | pH(CaCl ₂) | | | | | | |
|--|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|------|
| | < 4,0 | 4,0-4,5 | 4,5-5,0 | 5,0-5,5 | 5,5-6,0 | 6,0-6,5 | >6,5 |
| Valores de referência (µg·kg ⁻¹ Cd _{NH₄NO₃}) (n=230) | 80 | 50 | 20 | 15 | 10 | 5 | 3 |

Tabela 2.11 - Valores de referência para solos cultivados relativos à fração móvel do Cd no solo (Cd_{NH₄NO₃}), respeitante à via de exposição solo – planta (Prüeß, 1997)

| | µg·kg ⁻¹ Cd ext NH ₄ NO ₃ 1 M (DIN 19730) | Profundidade da colheita (cm) |
|----------------------------------|---|----------------------------------|
| Culturas para alimentação humana | 20 | 0-30 |
| Culturas forrageiras | 20 | 0-30 |

²⁴ *Grenzwerte* (Limit values), *Belastungswerte* (Load values) ou *Maßnahmenwerte* (Action values)

Tabela 2.12 - Valores limite do $[Cd_{NH_4NO_3}]$ no solo, associados a 70 % de probabilidade, indicativos da sua limitação para uso agrícola (Prüß, 1997)

| $Cd_{NH_4NO_3}$ $\mu g \cdot kg^{-1}$ | Culturas para alimentação humana | Culturas forrageiras |
|--|--|---|
| 40 | Acelga, agrião, aipo, alface, alho-porro, aveia, bróculo, cebolinho, cenoura, endívia, espinafre, girassol, rábano, salsa, trigo | Folhas de beterraba sacarina, girassol |
| 100 | Bagas, batateira, cebola, couve-flor, couve-rábano, couve-roxa, tomate, | Gramíneas forrageiras e pratenses, palha de trigo |

Para além dos valores de referência para solos cultivados apresentados por Prüß (1997) para a região de Baden-Württemberg, também em outros dois estados alemães - Rheinland-Pfalz e Sachsen – existem, atualmente, valores de referência para os elementos vestigiais extraídos por este método (LABO, 2003). Estes valores foram agrupados, não pela reação do solo como fez Prüß, mas pelo material parental e, dentro deste, nalguns casos também pela ocupação do solo.

Em 1998 foi aprovada, na Alemanha, a Lei de Protecção dos Solos (BBodSchG, 1998²⁵) que definiu dois tipos de valor limite (Artigo 8):

- Valores de referência para um determinado uso do solo (*Prüfwerte = Trigger values*) – valores que, a serem excedidos por algum elemento, indicam que deve ser feito um estudo, tendo em conta o uso do solo, para avaliar se nele existe alguma alteração prejudicial ou se o local está contaminado;
- Valores limite (*Maßnahmenwerte = Action values*) definidos como “valores que, se ultrapassados, assinalam normalmente a presença de uma modificação nociva do solo ou uma contaminação do local, tendo em conta o uso relevante do solo, e obrigam à tomada de medidas de protecção, restrição de uso ou recuperação do solo”.

O Regulamento federal para a protecção dos solos e os locais contaminados (BBodSchV, 1999²⁶) que derivou daquela Lei fixa esses valores limite para a via de exposição Solo – Planta e adota a DIN 19730 como método de referência para a análise do solo relativamente aos teores fitodisponíveis dos poluentes Cd, Pb e Tl. No caso do Cd, não são propostos valores de referência (*Trigger values*), apenas valores limite (*Action values*) (Tabela 2.13)

²⁵ BBodSchG 1998 Bundes-Bodenschutzgesetz (*German Federal Soil Protection Act - Translation*) dated 17 March 1998. Bundesgesetzblatt Teil I, Nr.16: 502-510
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/soilprotectionact.pdf>

²⁶ BBodSchV 1999 Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (*German Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance*) dated 12 July 1999 Bundesgesetzblatt Teil I, Nr.36:1554-1582
<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/bbodschr uk.pdf>

Tabela 2.13 – Valores limite (*Maßnahmenwerte* = action values) fixados para o $[Cd_{NH_4NO_3}]$ pelo Regulamento federal para a protecção dos solos e os locais contaminados (Anexo 2 da BBodSchV, 1999)

| $\mu g \cdot kg^{-1}$ Cd ext NH_4NO_3 1 M (DIN 19730) | Culturas alimentares e forrageiras | Profundidade da colheita |
|--|---|--------------------------|
| 40 | Trigo para panificação ou culturas hortícolas fortemente acumuladoras de Cd | 0-30 cm |
| 100 | Restantes culturas alimentares e forrageiras | 0-30 cm |

Como se pode observar, embora com definições diferentes, estes valores limites estabelecidos para o Cd pela legislação alemã relativa à protecção do solo, são iguais aos inicialmente fixados para a Região de Baden-Württemberg.

Podlesáková *et al.* (2001) referem o valor de $40 \mu g \cdot kg^{-1}$ como concentração crítica para o Cd no solo extraído por este método.

No Reino Unido, Jackson e Alloway (1991a) levaram a cabo um ensaio em vasos com 30 solos contaminados historicamente com lamas e apresentando um $[Cd_{tot}]$ entre 0,5 e $159 mg \cdot kg^{-1}$ (mediana $7,6 mg \cdot kg^{-1}$). Os solos apresentavam um $pH(H_2O)$ variando entre 4,3-7,8 e teores altos a muito altos de M.O. (4,1-39,3 %). Neles foram cultivados alface e couve, sendo testado o efeito da calagem dos solos para $pH 7 \pm 0,5$ e estudados três métodos de avaliação da disponibilidade do Cd: EDTA 0,05 M; NH_4NO_3 1 M e $CaCl_2$ 0,05 M. Cada modalidade teve apenas uma repetição. Para aquele nível de contaminação e grau de variação do teor de Cd no solo, o Cd extraído com todos os extratantes estava significativamente correlacionado com o respetivo teor na planta, apresentando o $CaCl_2$ 0,05 M o coeficiente de correlação mais elevado nas duas culturas e o nitrato de amónio o coeficiente de correlação mais baixo.

Em 1993, He e Singh (cit. McLaughlin *et al.*, 2000) efetuaram um levantamento do teor de Cd em 146 locais do centro e sul da Noruega, colhendo simultaneamente pares de amostras de terra e de material vegetal. Analisaram o Cd por seis métodos diferentes (NH_4OAc , DTPA, NH_4OAc -EDTA, NH_4NO_3 , HCl e $CaCl_2$), tendo verificado que o $Cd_{NH_4NO_3}$ era o que encontrava melhor correlacionado com o teor de Cd na planta mas, mesmo assim, com um coeficiente de correlação baixo (inferior a 0,50 no conjunto de todas as plantas e solos).

Garrett *et al.* (1998 cit. Hall *et al.*, 1998) fizeram um levantamento de 34 pares de amostras de solo e de trigo nele cultivado, no Canadá. Compararam o nitrato de amónio com o pirofosfato de sódio. O $[Cd_{NH_4NO_3}]$ revelou-se bastante dependente do pH do solo, sendo inferior ao limite de deteção ($0,1 \mu g \cdot kg^{-1}$) na maioria das amostras (de reação predominantemente neutra a alcalina), ao contrário do Cd absorvido pelo trigo, impedindo o estabelecimento de uma relação linear entre os dois. Pelo contrário, o Cd extraído pelo $Na_4P_2O_7$ apresentou-se bem relacionado com o teor de Cd no trigo ($r^2=0,75$, incluindo na relação o teor de Corg). Hall *et al.* (1998) consideram, assim, que o NH_4NO_3 subestimar a mobilidade do Cd nos solos de reação predominantemente neutra a alcalina, típicos das pradarias canadianas.

Nos finais da década de 90 foi levada a cabo pelo INRA, em França, no âmbito do programa QUASAR, uma amostragem de 163 parcelas agrícolas cultivadas com trigo, 121 das quais nunca tinham recebido lamas de depuração (Baize *et al.*, 2003). Nestas últimas, o teor de metais na camada superficial era representativo do normalmente encontrado nos solos agrícolas. Tal como atrás referido, estes autores analisaram o Cd, o Cr, o Cu, o Pb e o Zn extraídos pelo CaCl_2 0,01 M, o NaNO_3 0,1 M e NH_4NO_3 0,1 M tendo concluído que nos solos ácidos existe uma correlação linear entre o Cd e Zn extraídos pelas três soluções e o respectivo teor no grão de trigo, embora seja mais elevada no caso do CaCl_2 0,01 M e do NH_4NO_3 1 M, do que no caso do NaNO_3 0,1 M. Nos solos básicos essa correlação não foi encontrada, mas quer os extratantes, quer o trigo extraem quantidades muito baixas de Cd e Zn.

Com base no vasto conjunto de dados obtidos no âmbito do programa QUASAR, Baize *et al.* (2003) procuraram definir limites de concentração dos metais no solo, para os quais a respetiva concentração no grão de trigo ultrapassasse, com determinada probabilidade (ou frequência) estimada, um limite fixado por razões eco toxicológicas. Assim, os autores referem que, para concentrações de Cd no solo extraído pelo NH_4NO_3 1 M:

- $<10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ – o valor de referência regulamentar para o Cd em grão de trigo (VdRR = $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ peso fresco²⁷), fixado pelo *Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France* (CSHPF) para os alimentos para consumo humano, não é ultrapassado em 95 % dos casos;
- $10 - 20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ – o VdRR é susceptível de ser ultrapassado em 25 % das amostras de grão de trigo;
- $> 20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ – o VdRR poderá ser ultrapassado em 40 % dos casos.

Referindo este mesmo trabalho, realizado no âmbito do programa QUASAR, Sterckeman (ADEME & APCA, 2005) apresenta as relações encontradas entre o Cd extraído pelo NaNO_3 0,1 M e o Cd extraído pelo NH_4NO_3 1 M e pelo CaCl_2 0,01 M no grupo de solos que não receberam lamas (Figura 2.17). Aquele autor afirma que, embora os coeficientes de determinação encontrados sejam elevados, devem ser considerados com prudência, tendo em conta que a distribuição do teor de Cd nestes solos não é normal, apresentando predominância de teores baixos (ADEME & APCA, 2005). Com base nas relações apresentadas na Figura 2.17, os investigadores franceses converteram os limiares de investigação estipulados na legislação suíça²⁸, para o Cd extraído pelo NaNO_3 0,1 M, em “limiares de investigação derivados” (“*seuils d’investigation dérivés*”) para o $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ 0,01 M e $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ (Sterckeman, 2000 cit. ADEME & APCA, 2005) (Tabela 2.14).

²⁷ O teor de humidade assumido para o grão de trigo é de 16 %, o que corresponde a um VdRR = $0,12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na matéria seca (ADEME & APCA, 2005 p.107)

²⁸ O limiar de investigação (“*seuil d’investigation*”), tal como fixado na legislação suíça relativa à proteção do solo (OSol, 1998), é o valor indicativo, para uma dada utilização do solo, do limite a partir do qual, no estado dos conhecimentos à altura da elaboração da legislação, a saúde do homem, dos animais e das plantas pode potencialmente ser posta em risco.

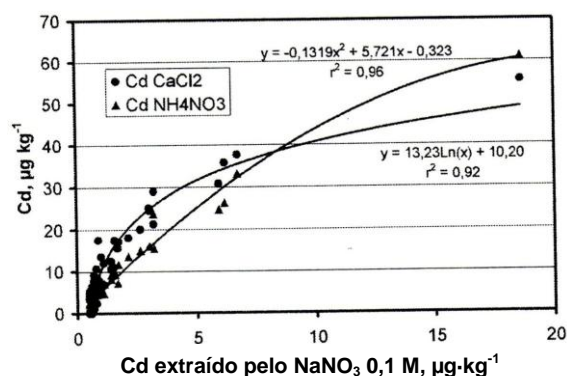


Figura 2.17 – Relação entre os teores de $\text{Cd}_{\text{NaNO}_3}$, $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, na camada superficial de 120 solos agrícolas franceses que nunca receberam lamas (ADEME & APCA, 2005)

Tabela 2.14 – Valores fixados pelos regulamentos suíço e alemão, relativos à proteção do solo, e limiares de investigação derivados para o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$, a partir das correlações obtidas em 120 solos franceses não contaminados ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Sterckeman, 2000 cit. ADEME & APCA, 2005)

| Via de exposição | Regulamento suíço (OSol, 1998) | | “Limiares de investigação derivados” do OSol pelas correlações QUASAR, em França | | Regulamento alemão (BBodSchV, 1999) | |
|----------------------|--------------------------------|------------------------|--|--------------------------------------|--|--|
| | Valor indicativo | Limiar de investigação | | | Valores de referência (<i>Prüfwerte</i> = <i>Trigger values</i>) | Valores limite (<i>Maßnahmen Werte</i> = <i>action values</i>) |
| | $\text{Cd}_{\text{NaNO}_3}$ | | $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ | $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ | | $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ |
| Culturas alimentares | 0,02 | 0,02 | 0,05 | 0,06 | - | 0,04 [#] / 0,1 |
| Culturas forrageiras | 0,02 | 0,02 | 0,05 | 0,06 | - | - |

[#] 0,04 para a cultura de trigo para panificação e outras culturas acumuladoras de Cd.

Segundo Sterckeman (ADEME & APCA, 2005), os valores limite fixados no Regulamento alemão são coerentes com o “limiar de investigação derivado” para o $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ em França, a partir do limiar de investigação suíço. E estes limites são coerentes com os teores de Cd observados nos solos franceses, no âmbito do programa QUASAR, como se pode observar quer na Figura 2.18 (que incluem apenas os 120 solos agrícolas cultivados com trigo), quer na Tabela 2.15 (incluindo um conjunto mais alargado de solos agrícolas franceses, alguns deles contaminados pela adição de lamas ou outras atividades humanas) (ADEME & APCA, 2005).

Com base nos resultados obtidos Sterckeman (ADEME & APCA, 2005) propõe que em França se adote como limiar de investigação dos teores disponíveis de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn para as plantas, os valores limite (*Maßnahmenwerte*) fixados pelo regulamento alemão BBodSchV (1999) e extraídos pelo NH_4NO_3 1 M: Cd - $0,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Cu - $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Ni - $1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Pb - $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e Zn - $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (ADEME & APCA, 2005). Como razões para esta escolha, relativamente aos outros dois sais neutros estudados, apresenta o facto de o NH_4NO_3 1 M: (i) ser capaz de prever a transferência desses elementos para as plantas; (ii) ser um método robusto; (iii) existirem valores limite alemães coerentes com os valores limite suíços e os teores nos solos franceses (aplicáveis,

portanto, ao contexto pedoclimático francês); (iv) estar em curso, na altura, a sua normalização ao nível da ISO.

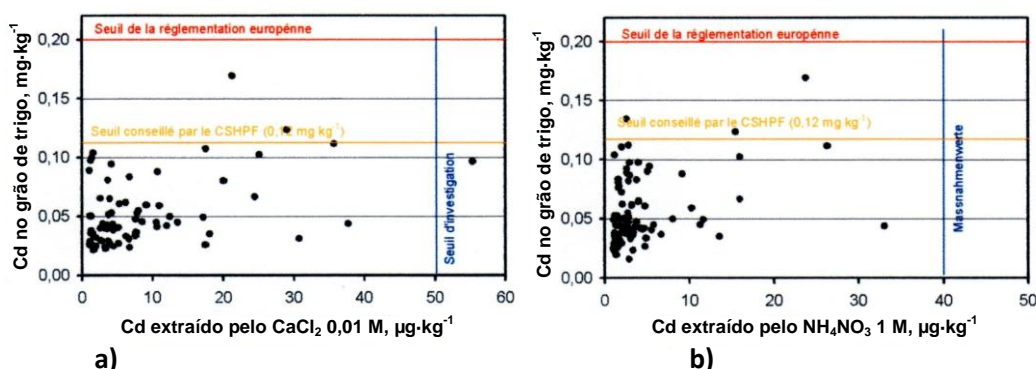


Figura 2.18 – Relação entre o teor de Cd no grão de trigo cultivado em 120 parcelas agrícolas francesas e: **(a)** o [Cd_{CaCl₂}]; **(b)** o [Cd_{NH₄NO₃}]. Nota: (i) a amarelo, o valor de referência regulamentar para o Cd no grão de trigo em França; (ii) a vermelho, o teor máximo permissível no grão de trigo fixado pela legislação europeia²⁹; (iii) a azul, o “limiar de investigação derivado” da legislação suíça (VBBo) pela relação Quasar em França (no caso do Cd_{CaCl₂}) e o valor limite no solo, regulamentado pela lei alemã BBodSchV (no caso do Cd_{NH₄NO₃}) (ADEME & APCA, 2005)

Tabela 2.15 - Teores de Cd_{CaCl₂} e Cd_{NH₄NO₃} nos solos de França. Estatística descritiva e comparação com os “limiares de investigação derivados” dos limiares suíços (Baize *et al.*, 2005 cit. ADEME & APCA, 2005)

| Estatística descritiva | unidades | Cd _{CaCl₂} | Cd _{NH₄NO₃} |
|---------------------------------|---------------------|--------------------------------|--|
| N.º observações | - | 180 | 255 |
| Limite de Quantificação (LQ) | - | 1 ou 1,5 | 1 |
| Nº valores > LQ | - | 92 | 230 |
| Nº valores < LQ | - | 88 | 25 |
| Percentil 10 (P10) | μg·kg ⁻¹ | <LQ | 1,08 |
| Percentil 25 (P25) | μg·kg ⁻¹ | <LQ | 2,04 |
| Mediana | μg·kg ⁻¹ | 1,04 | 3,21 |
| Percentil 75 (P75) | μg·kg ⁻¹ | 5,21 | 9,05 |
| Percentil 90 (P90) | μg·kg ⁻¹ | 12,5 | 26 |
| Máximo | μg·kg ⁻¹ | 55 | 98 |
| Limiar de investigação derivado | μg·kg ⁻¹ | 50 | 60 |
| N.º am. > Limiar | - | 1 | 5 |

Meers *et al.* (2007b), tal como já foi referido, efectuaram ensaios em vaso com feijoeiro, em 21 solos da Bélgica, com diferentes níveis de contaminação antiga (Cd total até 41 mg·kg⁻¹), comparando 12 extratantes: solução do solo obtida por lisímetros *Rhizon*, CaCl₂ 0,01 M, NaNO₃ 0,1 M, NH₄NO₃ 1 M, NH₄OAc 1 M, MgCl₂ 1 M, HOAc 0,11 M, HNO₃ 0,5 M, HCl 0,1 M, DTPA, AAAC-EDTA e água-régia. Quer o CaCl₂ 0,01 M, quer a solução do solo, o NH₄NO₃ 1 M e o NaNO₃ 0,1 M apresentaram coeficientes de correlação muito significativos ($p \leq 0,01$) com o respectivo teor de Cd

²⁹ 0,2 mg·kg⁻¹ Cd no peso fresco, fixado pelo Reg (CE) n.º 629/2008

no feijoeiro, cortado às 2 e 4 semanas. No entanto, o CaCl_2 0,01 M, seguido do NH_4NO_3 1 M, provaram ser mais versáteis ao apresentarem também coeficientes de correlação muito significativos com o teor no feijoeiro dos outros quatro metais ensaiados. (Cu, Ni, Pb, Zn). Os autores não apresentam o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ nos 21 solos contaminados mas, posteriormente, analisam 11 solos não contaminados que servem de referência para os solos belgas (Tabela 2.16).

Tabela 2.16 – $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ em 11 solos não contaminados da Bélgica (adaptado de Meers *et al.*, 2007b)

| Cd ext. NH_4NO_3 1 M ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | | |
|---|------|------------------|------|
| Solos com pH < 7 | | Solos com pH > 7 | |
| Média \pm s | Máx. | Média \pm s | Máx. |
| 49 \pm 38 | 99 | 8,1 \pm 3,3 | 10 |

Na Tabela 2.17 apresentam-se sumariamente os coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares entre o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ e o respetivo teor em diversas plantas, obtidas por alguns dos autores consultados. Indicam-se algumas das condições experimentais em que foram obtidas. Em apenas um dos casos (Chaudri *et al.*, 2007) houve a contaminação do solo com aplicação de sais de Cd em alguns dos tratamentos. Em todos os outros estudos, a contaminação, quando existente, era antiga resultando da aplicação de lamas, de deposições atmosféricas ou de origem mineira.

Tabela 2.17 – Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas;

| Cultura ensaiada (Orgão analisado; idade da planta) ¹ | r^2 | n.º mét ² | Tipo de ensaio/ estudo | N.º de solos/ trat. | Conta- mina- ção ³ | Características dos solos | Cd (tot, AR ou HNO_3) | | $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | Autor(es) | País ⁵ |
|--|--------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---|--|---|---|---------------------|---------------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | Int. var. ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | m; med ⁴ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | Int. var. | m; med ⁴ | | |
| Trigo (grão; maturação) | 0,56(log) | - | Campo | 6/1408 | NC a C | pH- H_2O : 5,3-7,9 M.O.: 1,1-7,8% | Cd_{AR} 0,12-6,06 | - | 0 - 307 | - | Chaudri <i>et al.</i> , 2007 | UK |
| Cevada (grão; maturação) | 0,73*** | 2 | Vasos | 4 / 20 | NC a PC | pH- H_2O : 5,4-8,3 M.O.: 0,7-3,0% | Cd_{tot} 0,07-1,06 | m=0,40 | 1-20 | m=7 | Filep <i>et al.</i> , 2009 | HU |
| Milho (p.a.; 4 m) | 0,70(log)** | | | | | | | | | | | |
| Cevada (p.a.; 4 m) | 0,76(log)*** | | | | | | | | | | | |
| Trigo (p.a.; 4 m) | 0,54(log)** | | | | | | | | | | | |
| Couve (p.a.; 3 m) | 0,55(log)* | | | | | | | | | | | |
| Azevém (p.a.; 2,5 m) | 0,68(log)** | 8 | Vasos | 10/10 | NC | pH- H_2O : 4,8-6,1 M.O.: 4,1-22,4% | Cd_{tot} 0,03-1,34 | m=0,36; med=0,19 | 1-33 | m=16,8 | Gray <i>et al.</i> , 1999 | NZ |
| Cenoura (raíz; 3 m) | 0,81(log)*** | | | | | | | | | | | |
| Alface (p.a.; 3 m) | 0,58(log)** | | | | | | | | | | | |
| Trevo (p.a.; 3 m) | 0,61(log)** | | | | | | | | | | | |
| Luzerna (p.a.; 3 m) | 0,53(log)* | | | | | | | | | | | |
| Alface | 0,22(log)* | | | | | | | | | | | |
| Couve (p.a.; maturação) | 0,52(log)*** | 3 | Cilindros | 20/40 | MC | pH- CaCl_2 : 3,9-7,3 M.O.: 4,1-39,3% | $\text{Cd}_{\text{HNO}_3 \text{ conc}}$ 0,5-159 | m=18,9 med=7,6 | 10 a 38350 | m=2080 med=100 | Jackson & Alloway, 1991a | UK |
| Trigo duro (grão; maturação) | 0,32 * | 7 | Campo | 11/11 | NC | pH- H_2O : 6,0-7,8 M.O.: 0,9-51,7% | Cd_{tot} 0,11-0,46 | m=0,31; med=0,35 | 0,2-15,9 | m=3,4 | Krishnamurti <i>et al.</i> , 1995a | CA |

¹ p.a. = parte aérea; idade da planta à colheita expressa em dias (d), semanas (sem.) ou meses (m); ² n.º de métodos em comparação; ³ Contaminação dos solos com Cd: NC-não contaminados; PC-pouco contaminados; C-contaminados; MC-Muito contaminados; ⁴ m = média; med = mediana; ⁵ País de proveniência dos solos estudados;

(continua)

Tabela 2.17 – Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas (conclusão)

| Cultura ensaiada (Orgão analisado; idade da planta) ¹ | r^2 | n.º mét ² | Tipo de ensaio/ estudo | N.º de solos/ trat. | Conta- mina- ção ³ | Características dos solos | Cd (tot, AR ou HNO_3) | | $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | Autor(es) | País ⁵ |
|--|------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|--|---|---|---|---------------------|--------------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | Int. var. ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | m; med ⁴ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | Int. var. | m; med ⁴ | | |
| Trigo duro (p.a.; 5 sem.) | 0,71*** | 7 | Vasos | 11/11 | NC | pH-H ₂ O: 4,9-8,4 M.O.: 0,6-4,1% | Cd_{tot} 0,12-0,37 | m=0,26; med=0,28 | 1-34 | m=12,1 | Krishnamurti <i>et al.</i> , 2000 | AU |
| Feijoeiro (p.a.; 4 sem.) | 0,58** | 13 | Vasos | 21/21 | C | pH-H ₂ O: 3,6-8,2 M.O.: 0,9-12,8% | Cd_{AR} 0,2-41,4 | m=8,11; med=2,20 | - | - | Meers <i>et al.</i> , 2007a,b | BE |
| Cereais (grão; maturação) | 0,30*** | 2 | Amos- tagem | 36/36 | NC Nota 1 | pH-H ₂ O: 3,6-7,7 M.O.: 2,3-26,9% | Cd_{AR} 0-4,0 | m=1,0 | 2-399 | m=33 med=18 | Mellum <i>et al.</i> , 1998 | NO |
| Arroz (grão) | ns | 2 | Amos- tagem | 20/20 | MC | pH-H ₂ O: 5,7-7,6 M.O.: 22,1-41,7% | Cd_{AR} 2,38-168 | m=36,6 | 76 – 424 Nota 2 35 – 571 Nota 3 | m=179 m=192 | Simmons <i>et al.</i> , 2008 | TH |
| Espinafre japonês Trigo sarraceno (p.a.; 21d) | 0,12ns 0,82** | 8 | Câmara climatiz | 16/16 | NC | pH-H ₂ O: 4,8-6,0 M.O.: 0,03-15% | Cd_{tot} 0,07-0,70 | m=0,44; med=0,42 | - | m=31 Nota 4 | Takeda <i>et al.</i> , 2006 | JP |

¹ p.a. = parte aérea; idade da planta à colheita expressa em dias (d), semanas (sem.) ou meses (m); ² n.º de métodos em comparação; ³ Contaminação dos solos com Cd: NC-não contaminados; PC-pouco contaminados; C-contaminados; MC-Muito contaminados; ⁴ m = média; med = mediana; ⁵ País de proveniência dos solos estudados; Nota 1: Solos derivados de xisto ricos em potássio e alumínio, naturalmente mais ricos em Cd e outros elementos vestigiais; Características dos solos referentes a 50 pares de amostras solo : planta, das quais 36 são de cereais autores não especificam espécie);

Nota 2: Análise feita na terra seca; Nota 3: Análise feita sem secagem da terra; Nota 4: Valor deduzido da (média Cd-tot) * (Cd-CaCl₂/Cd-tot).

Gryschko *et al.*, (2005) procuraram identificar as propriedades do solo que mais poderão influenciar o processo de extração dos elementos vestigiais pelo nitrato de amónio e, assim, ajudar a melhorar quer a avaliação do risco de contaminação do solo, quer a previsão da transferência daqueles elementos para as plantas. Chegaram às seguintes conclusões:

- (i) A extração dos elementos vestigiais pelo NH_4NO_3 1 M é feita a um pH semelhante ao da solução do solo. A elevada força iónica desta solução impede a formação de colóides e complexos organometálicos que dificilmente são absorvidos pelas plantas. Estes dois factores contribuem para que, nos solos contaminados, este método produza resultados bem relacionados com a quantidade de elementos vestigiais absorvidos pelas plantas;
- (ii) A formação de colóides de complexos organometálicos solúveis, bem como de complexos aminometálicos dificulta aquela relação, especialmente nos solos de reação neutra e alcalina (acima de pH 7-7,5 no caso do Cd). Nestes, a dissociação do NH_4^+ seguida da formação de complexos amínicos com os elementos vestigiais, solúveis, pode levar a sobrestimar a quantidade disponível para as plantas;
- (iii) Este método está melhor relacionado com os elementos vestigiais com fracas ligações às superfícies do solo, como é o caso do Cd e Tl nos solos ácidos, dado que apresentam menor tendência para reações de hidrólise, quando comparados com os restantes metais pesados;
- (iv) Quando a proporção do elemento vestigial presente na solução do solo na forma iónica é baixa, relativamente à fração formando complexos organometálicos solúveis ou ligada aos colóides, a correlação entre a quantidade extraída pelo nitrato de amónio e a absorvida pela planta é mais fraca. Tal acontece, principalmente, com elementos como o Hg, o Pb e o Cu, mais fortemente retidos no solo que o Cd e com uma elevada afinidade para a formação de complexos organometálicos solúveis.

Em 2008 este método passou a norma internacional ISO 19730:2008 *Soil quality - Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution*. O resumo do método encontra-se descrito mais à frente, no ponto 3.4.5.2 (p. 224).

Esta norma apenas aborda a fase de extração. A determinação pode ser feita por diferentes métodos, desde que tenham capacidade analítica suficiente para detetar baixas concentrações com suficiente precisão. Dado o elevado teor de sais da solução extratante ($80 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$), no caso de a determinação ser feita por ICP-MS, os extratos devem ser diluídos 10 vezes, com água ultra pura. Mas essa diluição vai implicar um aumento do limite de quantificação que pode ser limitante no caso dos solos com baixos teores de elementos vestigiais.

Segundo alguns autores, a determinação dos elementos vestigiais nos extratos de NH_4NO_3 1 M apresenta alguns problemas devido à concentração de sais. Gupta & Aten (1993) dizem mesmo que o perigo de explosão durante a determinação não pode ser posto de lado. Afirmam, ainda, que o nitrato de amónio afeta o equilíbrio entre a solução do solo e as fases sólidas, colocando em solução a parte dos metais que está menos ativa e menos disponível para as plantas e os

organismos do solo. Indicam duas razões para este facto: (i) o NH_4NO_3 1 M diminui inicialmente o valor do pH do solo facilitando, assim, a mobilização dos metais para a solução; (ii) A existência de atividade biológica durante as 2 h de agitação contínua, que é favorecida pela presença dos iões cálcio nos solos com pH alto e atividade biológica elevada. Tal facto acelera a passagem dos iões amónio a amoníaco, formando estes complexos fortes com o Cu, o Ni e o Cr.

Hall *et al.* (1998) fazem uma avaliação crítica da robustez do nitrato de amónio, depois de um estudo comparativo sobre métodos de extração de Cd nos solos de pradaria canadianos, predominantemente de reação neutra e alcalina, ter revelado problemas no protocolo deste método. Os solos utilizados naquela avaliação tinham $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ variando entre 0,2 e 2,4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e um $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ variando entre 5,2 e 8,1. Dado a natureza neutra a alcalina dos solos, o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ foi considerado relativamente baixo ($\leq 19,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Os autores concluem que o método não é robusto nem no que diz respeito à proporção solo: solução, nem quanto ao tempo de contacto. Uma relação solo: solução mais baixa conduziu a teores 3 a 15 vezes mais elevados de Cd nos extratos dos solos analisados, com tempo de agitação de 1h, observando-se tendência semelhante com tempo de agitação de 3h, facto que aqueles autores consideraram inaceitável. Este aspecto revela mais uma vez a importância da normalização dos métodos de análise.

Em suma, o NH_4NO_3 1 M é um método de análise de elementos vestigiais que se apresenta em vários estudos como bom indicador do teor de Cd disponível para as culturas. Tem “a vantagem” de ter passado a norma internacional e ter sido adotado como método de referência pelo Regulamento federal alemão para a proteção dos solos e os locais contaminados. Tem contra si a desvantagem do elevado teor de sais, que dificulta a determinação dos elementos vestigiais pelos equipamentos mais sensíveis.

NaNO_3 0,1 M

O nitrato de amónio 0,1 M foi proposto por Häni & Gupta (1983), tendo sido aplicado em estudos levados a cabo principalmente na Suíça (Gupta *et al.*, 1984; Gupta & Aten, 1993; Aten & Gupta, 1996).

No desenvolvimento deste método analítico, procurou-se avaliar não só os teores dos metais indutores de toxicidade para as plantas, como também para os microrganismos do solo, o que distingue estes estudos de outros feitos noutros países.

Inicialmente foram efetuados vários ensaios em vaso utilizando solos aos quais foi adicionada uma lama enriquecida com sulfato de Cd, de modo a obter (no solo) concentrações totais deste elemento até 12,8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. As culturas ensaiadas foram a alface e o azevém, tendo sido comparados, para além do nitrato de sódio, outros extratantes, como o NH_4OAc a pH 4,8, o AAAC-EDTA e o DTPA (Häni & Gupta, 1983). Estes ensaios em vasos foram utilizados para obter concentrações críticas dos vários metais para as plantas.

Seguiram-se experiências laboratório para calibrar as taxas de respiração dos microrganismos do solo com os diferentes níveis de metais no extrato de nitrato de sódio, de forma a obter concentrações críticas para aqueles organismos (Gupta & Aten, 1993).

Foram também efetuados ensaios de campo com diferentes culturas, em diferentes tipos de solos, contaminados ou não (Hermes & Brümmer, 1980 cit. Gupta & Aten, 1993).

Gupta & Aten (1993) apresentam uma série de razões que levaram à escolha deste extratante para avaliar as concentrações de metais presentes na solução do solo sendo, assim, mais relevantes do ponto de vista biológico:

- i. É um sal neutro que não afeta o equilíbrio entre a solução e as fases sólidas do solo, nem por alteração do pH, nem por formação de complexos com os metais. Acresce, ainda, que quer o sódio, quer o anião nitrato não tomam parte ativa em reações de troca. Os metais que induzem toxicidade nas plantas, especialmente nos solos contaminados, estão essencialmente presentes na solução do solo e podem ser arrastados pelo nitrato de sódio;
- ii. As concentrações dos diferentes metais extraíveis com nitrato de sódio que induzem toxicidade nas plantas indicadoras variam pouco com as características dos solos (nomeadamente o teor de argila, M.O., óxidos), especialmente nos solos com contaminação antrópica;
- iii. As concentrações críticas para os diferentes metais extraídos com NaNO_3 0,1 M foram calibradas para um largo intervalo de variação do pH (3,5 a 8) em solos contaminados artificialmente ou com contaminação antiga³⁰;
- iv. Essas concentrações foram também calibradas com a taxa de crescimento e a atividade dos microrganismos do solo;
- v. A molaridade da solução de nitrato de sódio (0,1 M) é comparável à concentração molar das soluções do solo usuais em condições de campo e que variam entre 0,05 e 0,2 M. Segundo os mesmos autores, a elevada concentração de sais noutras soluções extratantes, com molaridades superiores (caso do NH_4NO_3 1 M), pode interagir com outros sais do solo e, assim, ter um efeito desconhecido no equilíbrio da solução do solo com as fases sólidas do mesmo;
- vi. Essa baixa molaridade é também mais favorável para a deteção dos metais, uma vez que teores elevados de sais poderão ter vários efeitos negativos: afetar a sensibilidade do método, entupir o queimador, interferir com o desenvolvimento da cor na deteção por EAM UV/Vis, etc.;
- vii. As concentrações críticas para os diferentes metais extraídos com nitrato de sódio, calibradas e testadas no campo, são comparáveis às concentrações críticas estimadas no extrato de saturação e nas soluções nutritivas de suportes de cultura.

³⁰ Os autores dizem “*artificially and anthropogenic contaminated soils*”, facto que nos faz assumir que a contaminação antrópica corresponde ao que neste trabalho se designa de contaminação antiga.

Os autores suíços consideraram-no, assim, como um método que simula bem as concentrações dos metais na solução do solo, sendo o que melhor se encontra relacionado com a absorção daqueles elementos pelas plantas e com a toxicidade para os microrganismos do solo (Gupta & Aten, 1993).

Em 1986, o nitrato de sódio passou a constituir um dos métodos de referência da legislação ambiental suíça para avaliação da fração mais móvel, designada de fração solúvel, dos elementos vestigiais no solo (OSol, 1986, posteriormente substituída pela OSol, 1998³¹).

No anexo 1 da OSol (OSol, 1998) são apresentados o valor indicativo, o limiar de investigação e o valor de remediação para o teor solúvel de Cd, a analisar na camada superficial (0-20 cm) do solo, pelo método do nitrato de sódio 0,1 M ($\text{Cd}_{\text{NaNO}_3}$) (ver Tabela 2.18):

- Valor de referência ("*valeur indicatif*") – que tem por objetivo proteger, de maneira preventiva e a longo prazo, o ecossistema formado pelo solo, bem como as suas funções em equilíbrio natural;
- Limiar de investigação ("*seuil d'investigation*") – valor indicativo, para uma dada utilização do solo, do limite a partir do qual, no estado dos conhecimentos à altura da elaboração da legislação, a saúde do homem, dos animais e das plantas pode potencialmente ser posta em risco. Serve também para alertar, os serviços cantonais suíços encarregues da proteção do solo, da necessidade de avaliar se é necessário restringir a sua utilização;
- Valor de remediação ("*valeur d'assainissement*") que, quando ultrapassado, coloca em perigo a saúde do homem, dos animais e das plantas.

Tabela 2.18 - Valor de referência, limiar de investigação e valor de remediação para o Cd nos solos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), de acordo com a legislação suíça para a protecção do solo (Anexo 1 da OSol, 1998)

| | "Total" HNO_3 2 M | Solúvel NaNO_3 0,1 M | Profundidade da colheita (cm) |
|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Valor indicativo | 0,8 | 0,02 | - |
| Limiar de investigação | | | |
| Culturas alimentares | 2 | 0,02 | 0-20 |
| Culturas forrageiras | 2 | 0,02 | 0-20 |
| Risco por ingestão [#] | 10 | - | 0-5 |
| Valores de remediação | | | |
| Agricultura e horticultura | 30 | 0,1 | 0-20 |
| Jardins familiares e privados | 20 | 0,1 | 0-20 |
| Parques infantis | 20 | - | 0-5 |

[#] Risco de ingestão por via oral, dérmica ou por inalação

É de notar que no caso do Cd solúvel ($\text{Cd}_{\text{NaNO}_3}$) o valor indicativo é idêntico ao limiar de investigação.

³¹ Sigla OSol em língua francesa (*Ordonnance sur la protection des sols*) e, em língua alemã, VBBo (*Verordnung über Belastungen des Bodens*).

A obtenção dos valores destes limites foi feita a partir da investigação levada a cabo pelas estações federais de investigação agrícola suíças, com base na definição de diferentes cenários de exposição solo – homem ou solo – planta – animal – homem, sendo escolhido para cada metal e via de exposição um organismo que representasse o pior cenário (Hämmann & Gupta, 1998).

Keller & Desaulles (2001, cit. BAFU, s.d.) apresentam os resultados do levantamento do teor “total” e solúvel de Cd (e outros elementos vestigiais) na camada superficial (0-10 cm) de solos da Suíça, com base nos dados disponíveis no período de 1990 a 1996 (Tabela 2.19):

Tabela 2.19 - Teor de Cd “total” e solúvel nos solos suíços amostrados no período de 1990 e 1996 (Keller & Desaulles, 2001, cit. BAFU, s.d.)

| | Cd “total” (HNO ₃ 2 M) (mg·kg ⁻¹) | Cd solúvel (NaNO ₃ 0,1 M) (µg·kg ⁻¹) |
|-----------------|--|---|
| N.º observações | 12321 | 4158 |
| Mínimo | 0,005 | 0,1 |
| Percentil 10 | 0,14 | 0,5 |
| Mediana | 0,29 | 2 |
| Média | 0,49 | 5 |
| Percentil 90 | 0,78 | 14 |
| Máximo | 102 | 750 |

O método foi validado e faz parte do livro de métodos de referência das estações de investigação Agroscope, na Suíça (ART & ACW, 1998). Nessa publicação, é dada a informação que a experiência mostrou que o método só produz resultados se o solo estiver relativamente contaminado com o elemento vestigial a medir e apresentar um valor de pH(H₂O) <6. De facto, tal como se pode ver na Tabela 2.19, o [Cd_{NaNO₃}] é frequentemente baixo, o que torna o método de aplicação difícil na Suíça (ADEME & APCA, 2005).

O limite de quantificação do método pode ser avaliado pelos valores reportados pelos laboratórios suíços que são obrigados a participar no estudo interlaboratorial da Wepal (*Wageningen Evaluating Programmes for Analytical Laboratories*³²): de 1 a 10 µg·kg⁻¹, consoante o método de determinação usado em cada laboratório. Pueyo *et al.* (2004) indicam um limite de quantificação de 5,6 µg·kg⁻¹, determinado por ICP-MS, que consideramos ser demasiado alto, face aos baixos valores em que o elemento existe nos solos não contaminados.

O resumo do método de extração é o seguinte (ART & ACW, 1998): pesar 30 g de terra fina para um frasco de plástico de 200 ml e adicionar 75 ml da solução extratante de NaNO₃ 0,1 M. Levar a agitar, num agitador horizontal de vai-vém com curso de 5 cm, durante 2 horas a 120 rpm, com o frasco deitado e orientado no sentido do movimento. A mistura é então centrifugada a 3000 g, por 15 minutos. Filtrar o sobrenadante para um balão volumétrico de 25 ml, já contendo 1

³² <http://www.wepal.nl/>

ml HNO_3 65 % suprapuro, com a ajuda de uma seringa com conexão luer-lock, acoplada a um filtro de membrana (acetato de celulose) com 0,45 μm de porosidade. Preencher o volume com o filtrado. No caso de o filtrado acidificado não ser lido imediatamente, deve ser transferido para frascos de polietileno de baixa densidade, com 50 ml de capacidade e deve ser analisado no prazo de uma semana.

O método de referência preconizado para a determinação do Cd é a GFAAS, com correção do ruído de fundo e usando como modificadores de matriz o fosfato de amónio e o nitrato de magnésio, para evitar as perdas de Cd por volatilização durante a fase de mineralização da amostra (ART & ACW, 1998). A curva de calibração preconizada vai até 3 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd. O comprimento de onda empregue é 228,8 nm, fenda de 0,7 nm. A temperatura e a duração de cada uma das etapas do programa de temperaturas (secagem, mineralização, atomização e limpeza) têm que ser ajustadas caso a caso, em função essencialmente do tipo de forno de grafite.

Aparte os trabalhos dos investigadores suíços acima referidos, encontram-se poucos estudos realizados com este extratante:

- Gray *et al.* (1999) estudaram-no juntamente com outros sete extratantes num ensaio em vaso com 10 solos neozelandeses não contaminados ($[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ variando entre 0,07-1,34 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e diferentes culturas. Neste estudo, os solos apresentavam um teor de Cd extraído pelo nitrato de sódio abaixo do limite de quantificação;
- Feng *et al.* (2005), num ensaio em vaso efectuado com 15 solos da China, não contaminados ($[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ até 0,88 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e de características muito diferentes, não encontraram correlações significativas entre o $[\text{Cd}_{\text{NaNO}_3}]$ e o correspondente teor na cultura da cevada colhida às 6 semanas ($r = 0,23$). Os autores não apresentam os teores de $\text{Cd}_{\text{NaNO}_3}$ nos diferentes solos;
- Meers *et al.* (2007b) estudaram este extratante juntamente com outros 11 extratantes, num ensaio em vaso com feijoeiro, em 21 solos da Bélgica, com diferentes níveis de contaminação antiga ($[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ até 41 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), como também já foi referido ao abordar o cloreto de cálcio. Quer o CaCl_2 0,01 M, quer a solução do solo, o NH_4NO_3 1 M e o NaNO_3 0,1 M apresentaram coeficientes de determinação muito significativos ($r^2 = 0,91^{**}$, no caso do NaNO_3) com o respetivo teor de Cd no feijoeiro, cortado às 2 e 4 semanas. No entanto, o CaCl_2 0,01 M, seguido do NH_4NO_3 1 M, provaram ser mais versáteis uma vez que os valores de Cd que extraíram apresentaram coeficientes de correlação muito significativos com os teores no feijoeiro dos outros quatro metais ensaiados (Cu, Ni, Pb, Zn).

Também são escassos os trabalhos publicados que apresentem levantamento do teor em elementos vestigiais extraíveis com NaNO_3 0,1 M, nos solos considerados não contaminados de um dado país ou região, semelhante ao foi efetuado na Suíça.

Na Bélgica, Meers *et al.* (2007a) apresentam o $[\text{Cd}_{\text{NaNO}_3}]$ em 11 solos não contaminados, que os autores consideram como referência para os solos belgas (Tabela 2.20).

Tabela 2.20 – Teores de Cd extraível com NaNO_3 0,1 M em 11 solos não contaminados da Bélgica (0-25 cm), agrupados consoante o respetivo pH (adaptado de Meers *et al.*, 2007a)

| Cd ext. NaNO_3 0,1 M ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | | |
|--|------|------------------|------|
| Solos com pH < 7 | | Solos com pH > 7 | |
| Média \pm s | Máx. | Média \pm s | Máx. |
| 9,4 \pm 6,5 | 17 | 2,2 \pm 1,4 | 3,0 |

Em França, na amostragem levada a cabo pelo INRA no âmbito do programa QUASAR referido anteriormente, os 120 solos considerados não contaminados (ADEME & APCA, 2005) apresentavam teores bastante baixos de $\text{Cd}_{\text{NaNO}_3}$. Embora nenhum dos autores anteriores tenha apresentado uma tabela com a estatística descritiva destes valores, a mesma pode ser inferida a partir da Figura 2.17 (pág. 76). De facto, à excepção de um solo com $[\text{Cd}_{\text{NaNO}_3}]$ próximo de 18-19 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, todos os outros apresentavam um teor inferior a 7,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, o que está de acordo com os valores referidos por Meers *et al.* (2007a) na Bélgica, por Keller e Desaulles (2001, cit. BAFU, s.d.) na Suíça, bem como com o valor indicativo proposto pela legislação neste último país.

Em sùmula: O NaNO_3 0,1 M, embora adotado como método de referência pela legislação suíça para a proteção do solo, tem uma utilização muito limitada fora daquele país. Para isso contribui o facto de os teores de elementos vestigiais postos em solução com este método serem tão baixos que dificilmente são quantificados. Mesmo na Suíça apenas é aconselhado para solos contaminados.

Embora com muito menor expressão que os três sais neutros abordados até agora (CaCl_2 , NH_4NO_3 e NaNO_3) abordaremos, ainda, dois outros sais: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e NH_4Cl .

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

O nitrato de cálcio tem sido empregue em concentrações que variam, mais frequentemente, entre 0,01 e 0,1 M.

Em vários estudos comparativos de métodos de avaliação do Cd disponível para as plantas, a maioria deles feitos em França, a extração com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ facultou uma boa estimativa dessa disponibilidade:

- Para a cultura do milho, em solos tendo recebido lamas, num estudo feito em França (Mench *et al.* 1992, cit. Mench *et al.*, 1997);
- No azevém e no tabaco, num ensaio em vaso com solo de textura limosa bastante contaminado historicamente (18 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd_{AR}) pela deposição atmosférica proveniente de uma fundição, também em França (Mench *et al.*, 1994). Estes autores avaliaram o efeito de diferentes corretivos imobilizantes da contaminação metálica neste solo, corrigido para pH 7,8, através da extração com água, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M e EDTA 0,05 M a pH 7. O nitrato de cálcio foi o melhor dos três extratantes, estando o

teor de Cd extraído por este sal significativamente relacionado com o teor de Cd no azevém ($r^2=0,94^{**}$) e no tabaco ($r^2=0,95^{**}$ - planta inteira colhida às 4 semanas);

- Num levantamento de amostras de terra e plantas de trigo em 16 solos do distrito de Yvonne, centro de França, no âmbito do programa de investigação francês ASPITET levado a cabo pelo INRA (Mench *et al.*, 1997). Os solos apresentavam um $[Cd_{tot}]$ muito variado ($0,14 - 3,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), tendo sido ensaiados dois extratantes: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M e EDTA 0,05 M a pH 7. O $[Cd_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}]$ estava bem correlacionado com o teor de Cd no grão de trigo ($r = 0,919^{**}$), mas não com o da parte aérea colhida na fase do alongamento do colmo ($r=-0,038$). O teor de Cd na parte aérea do trigo estava melhor correlacionado com o $[Cd_{\text{EDTA}}]$ ($r=0,883^*$). Aqueles autores referem que, acima de $50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$, o teor de Cd no grão de trigo aumentava rapidamente (ver Figura 2.19) e que, acima de $68 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$, era ultrapassado o valor limite de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (peso fresco³³) fixado, na época, pela legislação alemã para o grão de trigo. Estimavam, ainda, que $170 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$ levaria a um teor de Cd no grão de trigo acima de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (peso fresco), o valor limite em vigor para o trigo na EU (Reg. CE n.º 1881/2006). No entanto, esta estimativa deve ser considerada com cautela, pois está acima do intervalo de valores de $\text{Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$ observados naquele estudo.

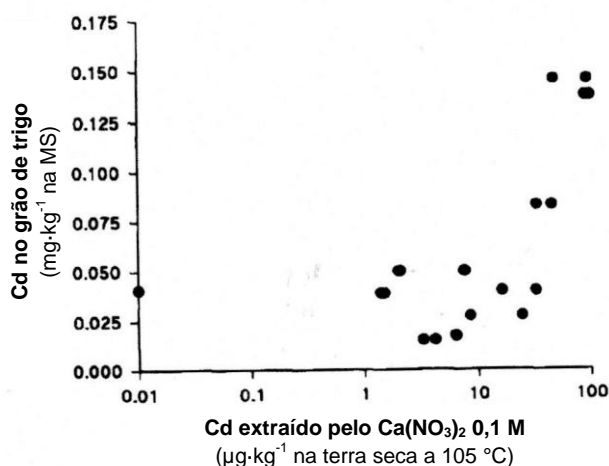


Figura 2.19 – Variação da concentração de Cd no grão de trigo com o teor deste elemento extraído do solo pelo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M (Mench *et al.*, 1997)

- Lebourg *et al.* (1996) indicam, ainda, que o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M também se revelou satisfatório para avaliar a disponibilidade do Cd, do Zn, do Cu, do Ni e do Pb em ensaios em vaso e de campo em solos poluídos, levados a cabo por Didier *et al.* (1992);
- Num ensaio em vaso feito por Gray *et al.* (1999) com 10 solos não contaminados ($[Cd_{tot}]$ variando entre $0,07-1,34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) da Nova Zelândia, onde foram ensaiadas nove culturas: cereais (milho, cevada, trigo), hortícolas (couve, cenouras, alface) e pastagens (azevém, trevo e luzerna) e comparadas oito soluções extratantes: CaCl_2

³³ Correspondendo a $0,12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ na MS

0,01 M e 0,05 M; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M; NH_4NO_3 1 M; NH_4Cl 1 M; NH_4OAc 1 M a pH 7; EDTA 0,04 M a pH 6; AAAC-EDTA. Nestes 10 solos não contaminados, o $[\text{Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}]$ variava entre 3 e $86 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média $30,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Os autores referem que $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M foi o melhor dos oito extratantes, com um coeficiente de determinação (r^2) variando entre $0,55(\log)^*$ a $0,88(\log)^{***}$, consoante a cultura;

- Numa amostragem no campo de 23 pares de amostras de solos não contaminados e grão de trigo (cv Trémie) neles cultivado, em França (Sappin-Didier *et al.*, 2001) em que 11 dos solos eram de textura limo-arenosa e de reação ácida (série A) e os outros 12 solos apresentavam textura argilosa e reação básica (série J). O $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ variava entre 0,08 e $1,33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Os referidos autores procuraram avaliar três indicadores para o teor de Cd no grão de trigo: (i) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M; (ii) Cd de troca determinado pelo método cinético de troca isotópica (IEK) e (iii) Cl solúvel no solo. Nos solos limo-arenosos de reação ácida o $[\text{Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}]$ variava entre 0,21 e $10,2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) e estava significativamente relacionado ($r=0,89^*$) com o teor de Cd no grão. Já no segundo grupo de solos, essa relação não era significativa, variando o $[\text{Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}]$ entre 0,48 e $1,24 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média $0,65 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). O Cd troca obtido por IEK não se mostrou bem relacionado com o Cd no trigo, em nenhum dos dois grupos de solos e o Cl solúvel apresentou uma correlação significativa apenas no grupo de solos argilosos de reação básica ($r=0,67^*$);

No entanto, nalguns outros estudos, o $\text{Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$ não se mostrou bem relacionado com a disponibilidade do elemento para as culturas agrícolas:

- Numa amostragem simultânea de 50 solos das principais regiões produtoras de batata do Sul da Austrália e de tubérculos de batateira neles cultivados (McLaughlin *et al.*, 1997). Tal como foi atrás referido, ao abordar o CaCl_2 , o teor de Cd nos tubérculos estava relacionado com o grau de complexação do Cd com o Cl na solução do solo e não com a atividade do Cd^{2+} na solução, nem com o teor de Cd extraído pelos sais neutros ensaiados (CaCl_2 0,01 M e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M). Nos 50 solos, o $[\text{Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}]$ variou entre 0,2 e $16,7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ com uma média de $4,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- Ensaio em vasos com azevém e tabaco, em dois solos bastante contaminados historicamente (18 e $108 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{AR}}$) pelas deposições atmosféricas provenientes de uma fundição e pela aplicação maciça de lamas de depuração, em França (Sappin-Didier *et al.*, 1997). Estes autores avaliaram o efeito de diferentes corretivos imobilizantes da contaminação metálica neste solo, corrigido para pH 7,8, através da extração do Cd com água, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M, EDTA 0,05 M e ácido acético 0,43 M. Não são apresentados os teores de Cd extraído pelos diferentes extratantes, mas aqueles autores referem não ter encontrado uma relação linear entre o $[\text{Cd}_{\text{ea}}]$ ou o $[\text{Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}]$ e o Cd absorvido pelas duas culturas. Todos os corretivos levaram à diminuição do teor de Cd extraído por estes extratantes, mas só em dois casos à diminuição do teor de Cd nas plantas. Os autores atribuem este comportamento ao facto de a água e as soluções salinas, como o nitrato de cálcio, não alterarem o pH do solo e, portanto, não solubilizarem o Cd fracamente adsorvido, ao contrário do que as raízes das plantas conseguem fazer. Assim, embora considerem o nitrato de cálcio e a água

como extratantes úteis para estimar a imobilização do Cd resultante da aplicação de corretivos, consideram-nos insuficientes para avaliar a fitodisponibilidade do elemento. Já o EDTA e o ácido acético não se revelaram bons métodos para avaliar nem a mobilidade nem a fitodisponibilidade do Cd para o tabaco e para o azevém;

- Num estudo comparativo entre o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M, o EDTA 0,05 M a pH 6 e CaCl_2 0,01 M, com o fim de avaliar qual dos três extratantes era melhor na avaliação do Cd disponível para o trigo, levado a cabo na Austrália por Oliver *et al.* (1999). O estudo envolveu ensaios em vaso com 4 solos corrigidos a diferentes valores de pH e ainda a colheita simultânea de amostras de grão do cereal e terra em 31 solos não contaminados da Austrália. Segundo os autores, o $[\text{Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}]$ era baixo, inferior a $40 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ nos ensaios em vaso e a $6,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ no campo. Estava ainda fracamente relacionado com o teor de Cd no grão de trigo, quer no ensaio em vaso, quer na amostragem feita no campo, sendo o coeficiente de determinação inferior a 0,6. Os referidos autores consideram que o pH é um parâmetro mais barato e suficientemente adequado para prever a concentração de Cd no grão quando comparado com extratantes específicos para aquele elemento;

Procurou-se obter, na bibliografia disponível, valores de referência para o teor de Cd extraível com nitrato de cálcio em solos considerados não contaminados, de um dado país ou região. Apenas se encontrou referência aos trabalhos desenvolvidos, na Bélgica, por Meers *et al.* (2007a) que apresentam o $[\text{Cd}_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}]$ em 11 solos não contaminados e que os autores consideram como referência para os solos belgas (ver Tabela 2.21). Embora aqueles autores tenham efectuado um estudo comparativo com 11 de métodos de extração, para avaliar a sua capacidade de estimar a biodisponibilidade do Cd, do Cu, do Ni, do Pb e do Zn para o feijoeiro, o nitrato de cálcio não foi incluído na comparação (Meers *et al.*, 2007a).

Tabela 2.21 – Teores de Cd extraível com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M em 11 solos não contaminados da Bélgica (0-25 cm), agrupados consoante o respectivo pH (Meers *et al.*, 2007a).

| Cd ext. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | | |
|---|--------|---------------|--------|
| Solos com | pH < 7 | Solos com | pH > 7 |
| Média \pm s | Máx. | Média \pm s | Máx. |
| 100 \pm 40 | 130 | 28 \pm 5 | 34 |

Os valores obtidos por Meers *et al.* (2007a) com o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M, em solos não contaminados da Bélgica, são muito superiores aos apresentados por Sappin-Didier *et al.* (2001), também em 23 solos não contaminados, em França, mas utilizando uma concentração de extratante 10 vezes inferior (0,01 M). Neste estudo Sappin-Didier *et al.* fazem uma análise de risco e afirmam que acima de $8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd extraído pelo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M, o teor de Cd no grão de trigo (cv. Trémie) tem uma elevada probabilidade de ser superior ao valor de referência regulamentar (VdRR = $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ peso fresco) fixado em 1996 pelo CSHPF.

Não estando normalizada, a metodologia analítica seguida pelos diversos autores é variada, nomeadamente quanto à concentração do nitrato de cálcio, à proporção solo:solução e ao tipo e

tempo de agitação. Na Tabela 2.22 apresentam-se, resumidamente, essas condições referidas por alguns dos autores consultados.

Em súmula, Lebourg *et al.* (1996) referiam que ainda existiam poucos estudos com este extratante por forma a avaliar a sua eficácia. Desde então este extratante não tem sido objeto de muitos mais estudos, comparativamente ao CaCl_2 0,01 M e ao NH_4NO_3 1 M.

NH_4Cl

O NH_4Cl 0,5 M foi proposto em 1989 por Trüby & Aldinger (cit. Schöning & Brümmer, 2008) para a determinação dos catiões de troca e da capacidade de troca catiónica efetiva do solo.

Em 1995, Krishnamurti *et al.*, propuseram o NH_4Cl 1 M como extratante do Cd em solos não contaminados, a utilizar na previsão da absorção de Cd pelas culturas e na sua acumulação no grão. O estudo inicial, com este objectivo, foi realizado no Canadá, depois ensaiado na Austrália e na Nova Zelândia mas, aparentemente, sem ter sido muito utilizado noutros locais.

Assim, em ensaios de campo efectuados em 11 solos não contaminados da província canadiana de Saskatchewan, de reacção neutra a pouco alcalina (pH- H_2O) entre 6,0 e 7,8), os referidos autores compararam o teor de Cd no grão de trigo duro (cv. Kyle), neles cultivado, com o teor de Cd extraído pelo NH_4Cl 1 M e por outros seis extratantes: AB-DTPA a pH 7,6; CaCl_2 0,05 M; NH_4NO_3 1 M; NH_4OAc 1 M; MgCl_2 1 M e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1 M. O $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ variava entre 0,107 e 0,456 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{Cl}}]$ entre 6,3 – 191 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média 60,3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Este extratante provou ser o que melhor estava relacionado com o teor de Cd no grão de trigo [$r^2 = 0,86^{***}$; $0,95(\ln)^{***}$], seguido do MgCl_2 e do CaCl_2 0,05 M. Os autores referem, ainda, que o NH_4Cl também mostrou coeficientes de correlação elevados com a quantidade de Cd acumulada nos grão de outras duas variedades de trigo duro (Arcola $r^2=0,929^{***}$ e Plenty $r^2=0,960^{***}$), noutros ensaios de campo.

Em 2000, Krishnamurti *et al.*, efetuaram outro estudo sobre métodos de análise, desta vez através de um ensaio em vaso utilizando 11 solos, não contaminados, característicos da zona de produção de cereais do sul da Austrália, de clima mediterrânico. O $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ variava entre 0,117 e 0,365 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e o $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ entre 0,036 e 0,195 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Os resultados relativos aos sete métodos de avaliação da disponibilidade do Cd para o trigo duro encontram-se na Tabela 2.23. Nela se pode observar que nos solos australianos estudados, o NH_4Cl também foi o extratante que se revelou estar melhor relacionado com o teor de Cd na planta de trigo duro (parte aérea, colhidas às 5 semanas) ($r^2 = 0,86^{***}$).

Tabela 2.22 – Metodologia seguida por alguns dos autores na extração do Cd e de outros elementos vestigiais do solo com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

| Conc M | S : E ¹ g : ml | Extração | | | | Centrifugação | | Filtração ⁴ | Acidi- ficação | Determinação do Cd | Autores | País ⁵ |
|-----------|------------------------------|-------------------|-------|------------------|----|---------------|------------|------------------------|--------------------------------|--|------------------------------------|-------------------|
| | | Agit ² | Tempo | rpm ³ | °C | min. | Velocidade | | | | | |
| 0,01 | 5 : 20 | - | 24 h | - | 10 | sim | - | Membrana 0,45 µm | não | GFAAS | Bergkvist <i>et al.</i> , 2003 | SE |
| 0,01 | 5 : 25 | - | 4 h | - | 20 | 20 | 4000 g | 0,45 µm | não | ICP-MS | McLaughlin <i>et al.</i> , 1997 | AU |
| 0,01 | 10 : 50 | rot | 2 h | - | 20 | - | - | PSC | HNO ₃ 14M | GFAAS | Mench <i>et al.</i> , 1997 | FR |
| 0,01 | 1 : 5 | - | 4 h | - | - | 15 | 4650 g | - | HNO ₃ | GFAAS | Oliver <i>et al.</i> , 1999 | AU |
| 0,01 | 10 : 50 | - | 2 h | - | 20 | não | - | PSC | HNO ₃ 14M (5%) | GFAAS | Sappin-Didier <i>et al.</i> , 2001 | FR |
| 0,05 | 10 : 50 | - | 2 h | - | 20 | - | - | PSC | HNO ₃ s.p. (1 ml) | FAAS ou GFAAS consoante conc | Mench <i>et al.</i> , 1994 | FR |
| 0,05 | 10 : 50 | hor rec | 2 h | - | 20 | - | - | PSC | HNO ₃ 14M (1 ml) | FAAS | SappinDidier <i>et al.</i> , 1997 | FR |
| 0,05 | 1 : 10 | - | 16 h | - | - | 10 | 10000rpm | PSC 2,5 µm | - | GFAAS | Gray <i>et al.</i> , 1999 | NZ |
| 0,10 | 1 : 20 | hor rec | 16 h | - | - | 15 | 10000rpm | de Seringa 0,45 µm | HCl conc (1ml) | ICP-OES | Si <i>et al.</i> , 2006 | CN |
| 0,10 | 10 : 50 | - | 2 h | - | 20 | - | - | PSC | HNO ₃ | ICP-OES (>10µg·l ⁻¹) GFAAS (<10µg·l ⁻¹) | Meers <i>et al.</i> , 2007a | BE |
| 0,10 | 5 : 25 | rot | 120 h | - | - | 10 | 3000rpm | Polisulfona 0,45 µm | HNO ₃ | ICP-MS | Ernstberger <i>et al.</i> , 2002 | UK |

¹ Proporção solo : extratante. A indicação de 1 g solo e 10 ml de solução significa apenas que o autor referiu a proporção solo : solução de 1:10; ² Agitador: rot – rotativo; hor rec - horizontal recíproco; ³ Emprega-se genericamente a designação rpm (rotações por minuto) para designar o nº de ciclos de qualquer tipo de agitador; ⁴ Tipo de filtros e porosidade: PSC = Papel, sem cinzas; ⁵ País de proveniência dos solos estudados;

Tabela 2.23 - Métodos de avaliação do Cd disponível para as plantas estudados por Krishnamurti *et al.* (2000), teores de Cd obtidos por esses métodos em 11 solos não contaminados característicos da zona de produção de cereais do sul da Austrália e coeficiente de determinação obtido entre esses métodos e o Cd na planta de trigo duro colhida às 5 semanas

| Extratante | Razão solo:sol. | Duração Equilíbrio | Cd nos 11 solos ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | Coeficiente determinação (r^2) |
|-------------------------------------|--------------------|-----------------------|--|------------------|---------------------------------------|
| | | | Intervalo | Média $\pm s_m$ | |
| NH ₄ Cl 1 M | 1:6 | 16 h | 22-162 | 75,8 \pm 44,4 | 0,86*** |
| NH ₄ NO ₃ 1 M | 1:10 | 16 h | 1,0-34 | 12,1 \pm 11,7 | 0,71*** |
| DTPA-TEA 0,005 M pH 7,3 | 1:2 | 2 h | 15-86 | 46,9 \pm 22,2 | 0,64** |
| CaCl ₂ 0,05 M | 1:10 | 2 h | 21-103 | 46,3 \pm 24,3 | 0,58** |
| Na ₂ EDTA 0,1 M pH 6,0 | 1:2,5 | 7 dias | 24-171 | 102,2 \pm 45,0 | 0,43* |
| AAAc-EDTA pH 4,65 | 1:10 | 1 h | 19-101 | 63,4 \pm 28,6 | 0,08ns |
| CaCl ₂ 0,01 M | 1:5 | 16 h | 10-45 | 23,7 \pm 11,6 | 0,05ns |

Na Nova Zelândia, Gray *et al.* (1999) efetuaram um ensaio em vasos com 10 solos não contaminados (0,07 a 1,34 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd_{tot}), onde foram ensaiadas nove culturas: cereais (milho, cevada, trigo), hortícolas (couve, cenouras, alface) e pastagens (azevém, trevo e luzerna) e comparadas oito soluções extratantes: CaCl₂ 0,01 M e 0,05 M; Ca(NO₃)₂ 0,05 M; NH₄NO₃ 1 M; NH₄Cl 1 M; NH₄OAc 1 M (pH 7,0); EDTA 0,04 M (pH 6,0); AAAc-EDTA. Nestes 10 solos não contaminados, o [Cd_{NH₄Cl}] variava entre 10 e 371 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média 122 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). O coeficiente de determinação entre o [Cd_{NH₄Cl}] e o Cd na planta variou entre 0,52* e 0,83(log)***, consoante a espécie. Em três das nove culturas, o NH₄Cl foi o extratante que apresentou um maior coeficiente de determinação. Mas, como já foi referido anteriormente, no cômputo geral o Ca(NO₃)₂ 0,05 M foi o melhor dos oito extratantes.

No Canadá, Cieslinski *et al.* (1998), estudando a relação entre a presença na rizosfera de ácidos orgânicos de baixo peso molecular e a diferente capacidade de acumulação de Cd por parte de duas cultivares de trigo, em três solos não contaminados, determinaram a fração deste elemento extraível pelo NH₄Cl. Concluem que a absorção de Cd pelas plantas depende da quantidade de Cd disponível na rizosfera (influenciada pela presença de ácidos orgânicos) e que o Cd extraído pelo NH₄Cl simula essa situação.

A metodologia proposta por Krishnamurti *et al.* (1995a) é a seguinte: 5 g de terra fina são postos a agitar com 30 ml de uma solução de NH₄Cl 1 M, em frascos de polietileno de 50 ml, num agitador horizontal a 180 ciclos·min⁻¹, durante 16 h. A agitação deve ocorrer em condições controladas de temperatura (25 °C). Em seguida, a mistura é centrifugada a 2500 g, durante 5 minutos e o sobrenadante filtrado sob vácuo por filtro de nitrocelulose com 0,45 μm de porosidade. A determinação do Cd foi feita pelos referidos autores por GFAAS a 228,8 nm. Não é dada informação relativamente ao(s) modificador(es) de matriz utilizado(s).

2.2.2.2. Separação por difusão

Na separação por difusão são englobadas as técnicas que simulam o movimento de difusão dos elementos vestigiais da solução do solo para as plantas, considerando que, para concentrações baixas da forma iónica desses elementos, essa absorção é principalmente limitada pela difusão (Degryse *et al.*, 2006).

Se o transporte do Cd da solução do solo para a superfície das raízes é mais lento que a sua absorção pelas mesmas, a solução do solo na rizosfera ficará “empobrecida” naquele elemento. Como consequência, os complexos metálicos mais lábeis presentes na solução dissociar-se-ão, levando a um aumento do fluxo de difusão para a superfície das raízes e a uma maior absorção do Cd. Se a absorção deste elemento pela planta for, de facto, limitado pela difusão, então, em igualdade de circunstâncias, o aumento da absorção será maior na presença de complexos metálicos mais lábeis (Van Leeuwen, 2001; Jansen *et al.*, 2002, citados por Degryse *et al.*, 2006).

Degryse *et al.* (2006) mediram a absorção do Cd pelas raízes do espinafre mergulhadas durante 4 h em diferentes soluções marcadas radioativamente com ^{109}Cd . As soluções tinham a mesma concentração do ião Cd^{2+} ($0,11 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd), mas variavam quanto à concentração total de Cd pela presença de complexos metálicos com diferentes constantes de dissociação ($0,11 - 1124 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd). Mediram a atividade do ^{109}Cd nas raízes e parte aérea do espinafre. Compararam a absorção do ^{109}Cd pelas raízes do espinafre com a adsorção deste metal à resina Chelex do dispositivo DGT, colocado durante três dias em contacto com as mesmas soluções. Segundo o modelo FIAM (*Free Ion Activity Model*) a absorção do Cd seria idêntica em todas as soluções, dado a $[\text{Cd}^{2+}]$ ser constante. No entanto, não era isso que acontecia: observaram que a absorção do Cd pelo espinafre aumentava com a concentração total de Cd em solução e era mais elevada nas soluções em que os complexos metálicos eram mais lábeis, ou seja, tinham maiores constantes de dissociação.

Degryse *et al.* (2006) observaram, ainda, que havia uma boa concordância entre a concentração de Cd medida por DGT e a absorvida pela planta. Estes dois factos levaram os referidos autores a concluir que, quando o Cd se encontra presente em baixas concentrações, a sua absorção Cd é limitada pela difusão.

Duas das técnicas de separação por difusão são a DGT (Gradientes de difusão em filmes finos) e a DMT (técnica da membrana de Donnan).

DMT

A técnica da membrana de Donnan baseia-se no princípio do equilíbrio de Donnan e permite medir simultaneamente a atividade dos vários iões livres na solução do solo. Emprega uma membrana de troca catiónica hidrofílica e semipermeável, colocada entre dois compartimentos, um contendo a amostra e o outro uma solução recetora – entre os quais se estabelece um equilíbrio para o Cd^{2+} e os outros iões livres presentes (Kalis *et al.*, 2006).

Segundo Nolan *et al.* (2005) esta técnica é de uma complexidade analítica considerável (consequentemente morosa e dispendiosa), pelo que não a consideram vantajosa, quando comparada com outros métodos mais eficazes, simples e económicos de prever a absorção do Cd pelas plantas, como é o método da extração com CaCl_2 . Afirmam, ainda, que são precisos mais estudos numa gama mais variada de solos e organismos alvo para determinar se a determinação da atividade dos iões livres melhora realmente as avaliações do risco ambiental.

Assim, esta técnica não será aprofundada nesta revisão.

DGT

A técnica dos gradientes de difusão em filmes finos foi desenvolvida por Bill Davidson e Hao Zhang, da Universidade inglesa de Lancaster e patenteada em 1993. Zhang (2003) apresenta os fundamentos da técnica, a sua aplicabilidade nos vários meios e os aspetos práticos da sua utilização. Recentemente, os seus autores apresentaram ainda uma revisão sobre os progressos obtidos com esta metodologia (Davison & Zhang, 2012).

A forma iónica de um elemento é a forma predominantemente disponível para os organismos vivos. À medida que se verifica a absorção do elemento presente na solução pelas raízes das plantas, tende a estabelecer-se no solo um fluxo da fase sólida para a solução, no sentido de se reestabelecer o equilíbrio. Dada a existência no solo de uma série de fatores que afetam a absorção dos elementos pelas raízes e a toxicidade para as plantas, não existe, necessariamente, uma correlação entre a atividade do ião livre (pM^{2+}) e a bioacumulação. Assim, embora nalguns casos a atividade do ião livre (Cd^{2+}) esteja bem relacionada com a concentração de Cd nas plantas, o reabastecimento da solução a partir da fase sólida deve ser tido em conta (Zhang *et al.*, 2001).

Se a absorção dos elementos pelas raízes da planta é lenta, a diminuição da sua concentração à superfície das raízes é diminuta, pelo que o fornecimento dos elementos à planta estará diretamente dependente da atividade do respetivo ião na solução do solo. No entanto, quando a taxa de absorção dos elementos metálicos pelas raízes excede o fluxo de difusão desses elementos a partir da solução do solo, diminui a concentração destes na interface solo – planta. Este facto pode levar à dissociação dos complexos metálicos existentes na solução e à libertação desses elementos a partir das frações mais lábeis da fase sólida, imediatamente em contacto com a zona onde ocorre a depleção. Neste caso, o fornecimento dos elementos metálicos à planta não dependerá apenas da atividade do respetivo ião na solução do solo, mas também de toda a fração lábil³⁴ presente em solução, da sua taxa de difusão, da concentração desses elementos na fase sólida cineticamente lábil e do ritmo com que esta fase liberta os elementos para a solução (Lehto

³⁴ A forma lábil é a forma do metal que pode trocar, ou dissociar-se, num tempo suficientemente curto para influenciar o fornecimento por difusão desse metal à planta. Os complexos que se dissociam rapidamente têm, geralmente, constantes de estabilidade relativamente pequenas (por ex. $\log K < 8$ para o Cd e o Zn)(Lehto *et al.*, 2006b).

et al., 2006a). O dispositivo DGT tenta simular todos estes processos e baseia-se na primeira lei da difusão de Fick (Zhang *et al.*, 1998).

Os estudos iniciais com a técnica DGT foram realizados para utilização *in situ* na análise de águas de rios, lagos, estuários e oceanos, tendo depois sido utilizada no estudo dos sedimentos e, no final da década de 90, nos solos (Zhang *et al.*, 1998, 2001 e Harper *et al.*, 1998 ambos citados por Zhang, 2003).

Nos solos, a técnica envolve, geralmente, o uso de um dispositivo como o que se encontra esquematizado na Figura 2.20. A forma mais comum do dispositivo DGT é constituída por uma base cilíndrica de plástico (pistão), com 2,5 cm de diâmetro, sobre a qual é colocada (no caso do estudo dos metais) uma camada de resina de troca catiónica Chelex® (0,4 mm de espessura) impregnada com um hidrogel (poliacrilamida reticulada com um derivado de agarose). A camada de resina é coberta por uma camada de difusão (hidrogel com 0,8 mm de espessura), protegida por um filtro de membrana (nitrato de celulose, com 0,135 mm de espessura e 0,45 µm de porosidade). Uma tampa frontal, com uma janela de 2 cm de diâmetro, segura o conjunto, sendo essa face que é colocada em contacto com o meio a estudar (Zhang, 2003).

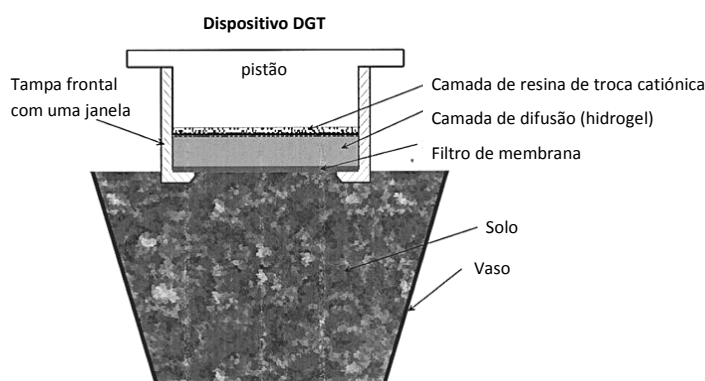


Figura 2.20 – Dispositivo DGT usado na análise de elementos metálicos no solo. Para melhor visualização o dispositivo encontra-se propositadamente ampliado, face ao vaso (adaptado de Zhang *et al.*, 2001)

O dispositivo DGT é colocado, por um determinado período de tempo (geralmente 1 dia), em contacto direto com o solo (mantido há pelo menos 24 h a um teor de humidade igual ou superior à capacidade de campo) (Hooda *et al.*, 1999; Zhang, 2003). Os iões metálicos presentes na solução do solo atravessam o filtro, sendo o seu transporte por difusão, até à camada de resina Chelex®, controlado pela camada de difusão de hidrogel. Como resultado dessa difusão, diminui a concentração dos iões na solução do solo adjacente ao dispositivo, o que promove a desorção dos mesmos a partir da fase sólida cineticamente mais lábil, ou seja, mais capaz de os transferir rapidamente para a solução.

Durante o tempo de contacto do dispositivo com o solo, deve evitar-se as perdas de humidade por evaporação, tapando o conjunto. No tempo determinado, retira-se o dispositivo e passa-se por um esguicho de água para arrastar as partículas de solo aderentes. Abre-se o

dispositivo e destaca-se deste a camada de resina Chelex®, que é então mergulhada em HNO_3 1 M, durante 24 h, de forma a eluir os íons metálicos nela acumulados. No eluato, depois de convenientemente diluído (5-10 vezes), são posteriormente quantificados os elementos vestigiais metálicos por GFAAS ou ICP-MS (Zhang, 2003). O conhecimento da temperatura na zona de contacto entre o dispositivo e o solo é essencial, na medida em que os coeficientes de difusão e de viscosidade dependem da temperatura.

Segundo Zhang (2003), para um dado dispositivo e tempo de contacto, a concentração de um dado elemento metálico medida no eluato permite conhecer a massa de elemento acumulado na resina e, assim, calcular o respetivo fluxo para o dispositivo DGT, bem como a concentração média desse elemento na interface entre o dispositivo e o solo (C_{DGT} ou C na Figura 2.21).

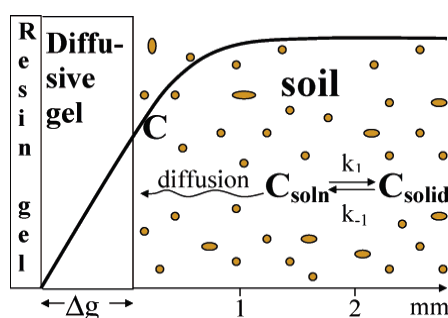


Figura 2.21 – Esquema das reações induzidas pela aplicação de um dispositivo DGT ao solo. O elemento metálico difunde-se pela camada de difusão e acumula-se na resina Chelex®. Variação da concentração média desse elemento no estado estacionário com a distância à resina, através da camada de difusão e da solução do solo, sendo C a concentração média na interface DGT-solo (adaptado de Ernstberger *et al.*, 2005).

Em 2001, Zhang *et al.* apresentam o conceito de concentração efetiva do metal lábil (C_E , *effective concentration of labile metal*), indicando que a *mesma* está quantitativamente relacionada com o fluxo desse elemento (por difusão da solução do solo e por libertação da fase sólida), para qualquer destino (*sink*), seja o DGT, sejam as raízes da planta. A C_E abarca, portanto, não só a concentração do elemento na solução do solo como ainda a quantidade (expressa em concentração) desse elemento fornecida à solução pela fase sólida cineticamente lábil.

A C_E relaciona-se com a C_{DGT} pela razão R_{diff} ($R_{\text{diff}} = C_{\text{DGT}} / C_E$). Esta razão expressa até que ponto o solo consegue que a concentração do elemento em solução adjacente ao DGT seja mantida, apesar da depleção induzida localmente por este dispositivo.

Zhang *et al.* (2001) afirmam que a C_E , calculada por DGT num conjunto diverso de 29 solos contaminados com Cu (teor total entre 19-8645 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), mostrou estar bastante melhor relacionada com a absorção do Cu pelo lepídio (*Lepidium heterophyllum* Benth.) do que outros métodos estudados (teor total de Cu na solução do solo, Cu^{2+} nessa solução medido por eletrodo seletivo e Cu ext. EDTA 0,05 M a pH 7).

Na prática, a C_E é obtida a partir da concentração do elemento metálico medida no eluato e de um conjunto de outros fatores (espessura e porosidade da camada de difusão do dispositivo DGT, certas propriedades do solo estudado e tempo de contacto entre os dois), fatores esses que considerados como variáveis independentes num modelo numérico desenvolvido por Harper *et al.* (1998, 2000, cit. Zhang, 2003) e aperfeiçoado, posteriormente, por Sochaczewski *et al.* (2007). O *software*, designado por DIFS (*DGT Induced Fluxes in Soils and Sediments*), foi desenvolvido para modelar a dependência temporal dos fluxos dos elementos metálicos do solo (ou sedimento) para o dispositivo DGT. Existe em duas versões, 1D e 2D, conforme considera a difusão dos solutos para o dispositivo DGT a uma ou duas dimensões (<http://www.es.lancs.ac.uk/wdgroup/difs.htm>).

Assim, para a modelação da C_E é necessário conhecer vários outros parâmetros, afigurando-se esta técnica mais complexa e onerosa do que a utilização de extratantes neutros. A utilização destes extratantes permite a realização das determinações em rotina, embora também lhe seja, normalmente, associado o conhecimento de outras características do solo

Algumas das vantagens apontadas para esta metodologia são as seguintes, de acordo com Zhang (2003) e Nolan *et al.* (2005):

- É fácil de utilizar, especialmente se se dispuser dos dispositivos DGT prontos a usar;
- Pode ser usada *in situ*, quando aplicada a águas ou sedimentos. No caso do estudo do solo, exigindo tempos de aplicação de 1 dia ou mais, a sua utilização *in situ* é fortemente condicionada pela amplitude térmica naturalmente existente que, sendo superior a 2 °C, inviabiliza o cálculo dos coeficientes médios de difusão (Fischerová *et al.*, 2005);
- O dispositivo DGT consegue capturar a forma inorgânica dos elementos metálicos, bem como a forma mais facilmente dissociável (forma lábil) dos complexos orgânicos desses mesmos elementos. Esta última forma também tem um papel importante na absorção pelas plantas e constitui uma vantagem, relativamente à quantificação apenas da concentração do elemento na solução do solo (Zhang *et al.*, 2001; Zhang, 2003);
- A concentração efetiva (C_E), medida a partir do dispositivo DGT, está melhor relacionada com o teor de elementos metálicos absorvidos pela planta, do que outras metodologias (Davison *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2001 cit. Zhang, 2003);
- A maior concentração do elemento no eluato, relativamente à observada na solução do solo, facilita ainda o processo de quantificação³⁵;
- Ao captar a forma lábil dos elementos metálicos, esta técnica pode, em certa medida, ser uma alternativa económica à realização de estudos com radioisótopos (Perez & Anderson, 2009b);
- Tal como as raízes das plantas, o dispositivo DGT apenas acumula o elemento metálico proveniente de uma fatia muito fina de solo (< 1 mm). O dispositivo proporciona uma geometria bem definida que permite o cálculo exato do fluxo do elemento.

³⁵ Parece-nos, no entanto, que se para o cálculo da C_E , feito a partir do modelo DIFS, também é necessário conhecer a concentração do elemento na solução do solo, esta vantagem deixa de existir;

Além disso, devido à presença da camada difusiva de gel entre o solo e a resina Chelex®, é possível limitar a velocidade de transporte do elemento para a resina, simulando o transporte para as superfícies da raiz. Esta é a principal vantagem relativamente às tiras de resina usadas noutros métodos. De facto, nestas tiras, expostas diretamente ao contacto com o solo húmido, o fluxo inicial do elemento metálico pode ser elevado, dado que apenas é controlado pelo fenómeno de difusão, que se regula progressivamente no tempo. Outra vantagem, relativamente às tiras de resina, é que são mais comparáveis as medições dos fluxos do elemento metálico feitas por vários laboratórios para diferentes solos (usando a mesma geometria de dispositivo e tempo de exposição) (Zhang *et al.*, 1998; Hooda *et al.*, 1999);

- Mediante a utilização simultânea de dois dispositivos DGT com diferente composição da camada difusiva, nomeadamente da sua porosidade, conseguir-se-á separar formas inorgânicas do elemento dos complexos orgânicos (Zhang e Davidson, 2000 cit. Zhang, 2003). De facto, as pequenas formas inorgânicas dos elementos metálicos difundem-se livremente em todos os tipos de camada, ao passo que as formas lábeis de complexos orgânicos, apresentando maior dimensão, não conseguem passar pelas camadas difusivas de menor porosidade (< 1 nm, como é o caso da camada constituída por gel de poliacrilamida com ligações cruzadas com bis-acrilamida) (Kovariková *et al.*, 2007).

Estima-se que a capacidade da resina Chelex® para acumular catiões é de cerca de $1,6 \mu\text{mol}$ de catiões divalentes por cm^2 de resina (Ernstberger *et al.*, 2002, cit. Rachou *et al.*, 2007) o que, no caso do Cd, corresponderá a cerca de $180 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ resina. É uma capacidade elevada mas, em solos muito contaminados com diferentes metais têm que ser tidas em consideração as cargas de todos os catiões metálicos. Nesse caso, a diminuição do tempo de contacto pode ser uma maneira de evitar a saturação da resina (Nolan *et al.*, 2005; Huynh *et al.*, 2010).

Uma das limitações apontadas aos dispositivos DGT tem a ver com a sua capacidade de simular a absorção dos elementos metálicos pelas plantas nos solos contaminados (no caso do Cd, em solos muito contaminados) (Lehto *et al.*, 2006b; Oporto *et al.*, 2009). A difusão dos elementos metálicos para as raízes das plantas apenas se torna um mecanismo importante de fornecimento desses elementos, quando o fluxo de massas, originado pela absorção de água pelas raízes, é insuficiente para preencher as necessidades da planta. Assim, quando os elementos metálicos estão presentes em concentrações elevadas, a convecção torna-se o mecanismo mais importante no transporte dos elementos para as raízes das plantas. Nestas condições, a absorção dos elementos pelas plantas estará apenas dependente da atividade do íão livre. Oporto *et al.* (2009) afirmam que, por outro lado, o dispositivo DGT, mesmo na presença de concentrações elevadas dos elementos metálicos, continuará a estar dependente da fração lábil dos complexos orgânicos desses elementos não sendo, assim, em solos contaminados, tão eficaz na simulação da sua absorção pelas plantas.

Oporto *et al.* (2009) avaliaram a absorção de Cd pelo espinafre num ensaio em vasos, bem como em solução nutritiva, com concentrações variáveis de Cd e de salinidade. Observaram que a

concentração daquele elemento medida pelo DGT era quase idêntica ao $[Cd_{ss}]$, quer quando a atividade do Cd^{2+} na solução do solo era baixa, quer quando era elevada, indicando que os complexos $CdCl_n^{2-n}$ eram totalmente lábeis. Pelo contrário, na planta, os complexos $CdCl_n^{2-n}$ contribuíam para a absorção do Cd no solo não contaminado, o que não se verificava nos tratamentos experimentais correspondentes ao solo contaminado. Assim, o fluxo de difusão do Cd para o dispositivo DGT era semelhante ao fluxo de absorção pelas plantas quando a atividade do Cd^{2+} na solução do solo era baixa, mas que era 7 a 15 vezes superior, quando a mesma era alta (Oporto *et al.*, 2009).

Afirmção semelhante tinha sido feita por Almås *et al.* (2006), a partir dos resultados de um ensaio em vasos com cinco solos noruegueses contaminados com Zn e Cd e cultivados com espinafre e azevém. Embora estes autores concluam que “dentro da zona não tóxica” a concentração específica (C_E) parece ser um indicador satisfatório dos teores de Cd e Zn nas plantas, não encontraram, no entanto, nenhuma relação linear entre as concentrações específicas (C_E) do Cd e do Zn e os respetivos teores no espinafre. Também para o azevém, essa relação foi fraca com o Cd ($r^2=0,53ns$), embora tenha sido forte no caso do Zn ($r^2=0,96***$).

Segundo Lehto *et al.* (2006b), este dispositivo também poderá não estar tão bem relacionado com a absorção dos elementos metálicos pelas plantas, no caso de solos com baixo poder tampão (tipicamente solos arenosos e/ou com reação ácida). Quando o poder tampão do solo é elevado (ou seja, quando a fase sólida tem uma grande capacidade para armazenar esses elementos) o transporte por fluxo de massa não contribui significativamente para a absorção dos elementos vestigiais metálicos pela planta. Neste caso, a fase sólida consegue facilmente manter uma abundância do elemento vestigial junto à raiz e o movimento por difusão é preponderante, sendo o dispositivo DGT capaz de simular essa absorção. Mas nos solos com baixo poder tampão, se a planta apresenta uma taxa de transpiração elevada, o transporte do elemento vestigial para as raízes por adveção (fluxo de massa) torna-se proporcionalmente mais importante e a planta absorverá uma maior quantidade do elemento vestigial do que aquela que é estimada pelo dispositivo DGT (Lehto *et al.*, 2006b).

No entanto, Lehto *et al.* (2006b) afirmam que, de uma maneira geral, o dispositivo DGT é capaz de simular os processos no solo que regulam a absorção dos elementos vestigiais metálicos pela planta.

Davison e Zhang (2012) avaliam uma série de fatores referidos por outros autores como influenciando as medições efetuadas com esta metodologia, à luz da investigação feita nos últimos anos. Uma das conclusões apresentadas é que, nos estudos envolvendo a solução do solo, é necessário aprofundar os conhecimentos sobre a possível ligação das substâncias húmicas ao filtro e à camada de difusão, dado que essa ligação aumenta o tempo necessário para se atingir o estado estacionário, ou seja, o estado de equilíbrio.

São escassos os trabalhos envolvendo o estudo da capacidade de o DGT simular a disponibilidade do Cd do solo para as plantas.

Nolan *et al.* (2005) observaram uma boa relação entre esta metodologia e o teor de Cd absorvido pelo trigo, colhido 16 dias após germinação, num ensaio em câmara climatizada, com 13 solos (11 australianos e 2 americanos), com diferentes níveis de contaminação antiga com Cd ($[Cd_{AR}]$ até $86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Como já foi referido anteriormente, estes autores analisaram o Cd, o Cu, o Pb e o Zn extraídos por vários métodos: CaCl_2 0,01 M; teor total e actividade iónica (pM^{2+}) na solução do solo, extraídas por um lisímetro Rhizon, sendo a actividade iónica medida pela técnica de membrana de diálise de Donnan; concentração efectiva do metal (C_E) medida por DGT; fração de troca determinada por técnica de diluição isotópica (E). O dispositivo DGT foi eficaz na previsão do Cd (e também do Pb e do Zn, mas não do Cu) acumulado pelo trigo nos solos contaminados. Os resultados foram transformados logaritmicamente e os autores consideraram a regressão não linear como mais adequada às diferentes comparações solo - planta. A relação entre a concentração efetiva (C_E) do Cd e o teor deste elemento no trigo foi $r^2=0,87$ (medida antes da plantação) e $r^2=0,90$ (depois da colheita do trigo). No entanto, o CaCl_2 0,01 M apresentou-se como melhor extratante. Os autores apresentam apenas graficamente a concentração do Cd extraído pelos diferentes métodos, que variavam bastante, mercê do diferente grau de contaminação dos vários solos. No caso da C_E do Cd estes valores variaram sensivelmente entre $2 - 2000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$;

Outros estudos, em que esta metodologia não se mostrou tão bem relacionada com o teor de Cd absorvido pelas plantas, foram os seguintes:

- Em ensaios instalados em quatro campos experimentais diferindo no tipo de solo, clima, técnicas culturais e rotações de culturas, nos EUA (Perez & Anderson, 2009a,b). Os solos foram cultivados com trigo e batateira, durante três anos. No conjunto dos ensaios, o $[Cd_{tot}]$ variou entre $0,084$ e $0,356 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e a concentração de Cd na interface DGT-solo (Cd_{DGT}) entre $0,020 - 0,75 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd. Os referidos autores procuraram avaliar se a C_E e/ou o coeficiente de distribuição K_{d-BIO} ($K_{d-BIO}=[Cd_{tot}]/[Cd_{DGT}]$) eram bons indicadores da acumulação Cd pelo trigo e batateira, para diferentes níveis de fertilização fosfatada (até 4x a recomendação de fertilização, tendo utilizado fosfato de amónio rico em Cd) e consoante a cultura era ou não regada. Avaliaram, também, o $[Cd_{ss}]$ e calcularam o K_d ($K_d=[Cd_{tot}]/[Cd_{ss}]$) tendo concluído que: (i) nestes solos não contaminados, o dispositivo DGT foi sensível ao pequeno aumento da concentração do Cd lábil, resultante da aplicação do fertilizante (Perez & Anderson, 2009a); (ii) globalmente, a C_E não se revelou um bom indicador do teor de Cd no grão de trigo (cultura regada ou de sequeiro) ou na batata ($r^2=0,20^{***}$, $0,05\text{ns}$ e $0,08\text{ns}$, respetivamente) (Perez & Anderson, 2009a). Parece-nos que, para tal, terão contribuído o intervalo estreito de variação do $[Cd_{DGT}]$ nos solos; (iii) no conjunto dos locais e dos quatro anos em que decorreram os ensaios, a relação entre o coeficiente de distribuição K_{d-BIO} e as concentrações de Cd no grão de trigo ou na batata foi altamente significativa, com $r^2=0,57^{***}$ (piores relações foram obtidas entre o K_d da solução do solo e o teor de Cd naquelas culturas - $r^2=0,29^{***}$) (Perez & Anderson, 2009b);
- Num ensaio em vasos com nove solos moderadamente contaminados com Cd, Zn e Pb pela deposição atmosférica de uma fundição, em França (Cornu & Denaix, 2006).

Os solos (com $[Cd_{tot}]$ e $[Zn_{tot}]$ variando entre 0,9 a 2,9 e 103 a 360 $mg \cdot kg^{-1}$, respetivamente) foram cultivados com alface. Os autores colheram também a solução do solo, por meio de lisímetros Rhizon, determinando o Cd^{2+} e Zn^{2+} pelo modelo visual MINTEQ. O teor de Cd^{2+} na solução do solo variou sensivelmente entre 0,1 e 18 $\mu g \cdot l^{-1}$ e a C_E do Cd entre 22 e 253 $\mu g \cdot l^{-1}$ (deduzidos da Figura 2.24). Ao contrário do verificado para o Zn, nem o Cd^{2+} nem a C_E do Cd foram bons indicadores do teor do elemento na alface colhida às 5 semanas. Os autores sugerem que, nestes solos, o teor de Cd na alface não resultará de um simples processo de difusão da solução do solo para a parte aérea, sendo a sua absorção e translocação reguladas fisiologicamente.

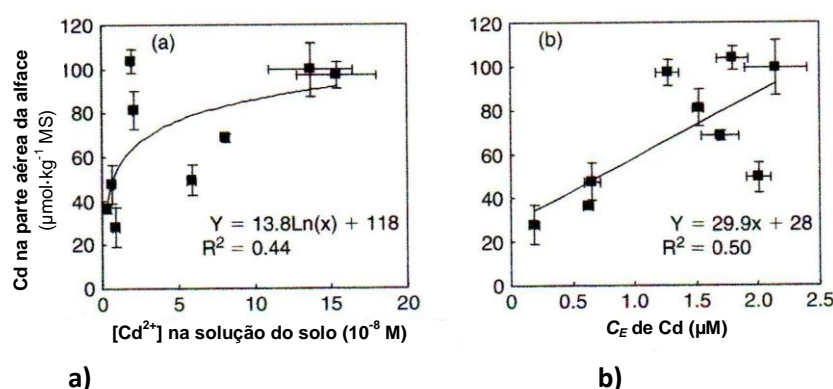


Figura 2.22 – Variação da concentração de Cd na parte aérea da alface em função **a)** do teor de Cd^{2+} na solução do solo e **b)** da concentração efetiva (C_E) de Cd, calculada pela metodologia DGT. (adaptado de Cornu & Denaix, 2006)

Não se conhece nenhum trabalho envolvendo a utilização da técnica DGT na análise de elementos vestigiais metálicos nos solos do nosso País. Na consulta feita na WOK, em 2012, apenas se obteve a referência a um trabalho, levado a cabo pelo INRB, I.P./IPIMAR e a Universidade de Aveiro, empregando dispositivos DGT no estudo de águas e sedimentos da lagoa de Óbidos (Pereira *et al.*, 2009).

2.2.2.3. Extratantes ácidos

Os extratantes HCl 0,1 M e HNO_3 0,43 M extraem os elementos vestigiais não só da fração diretamente disponível, como da fração que com ela está em equilíbrio, a fração “reativa”, associada aos processos bioquímicos de adsorção – desorção à superfície da M.O., dos óxidos amorfos e da argila (Römkens *et al.*, 2009a), tal como está esquematizado na Figura 2.13, atrás apresentada (p. 39).

HCl 0,1 M

O HCl 0,1 M foi originalmente proposto para a extração de Zn em solos ácidos, nos Estados Unidos da América (EUA) (Tucker & Kurtz, 1955 cit. NCR-13, 2008), mas a sua utilização foi

generalizada a outros metais pesados. O método é essencialmente usado para solos ácidos ou neutros, dado o efeito neutralizante do carbonato de cálcio sobre aquele extratante (NCR-13, 1998). Ainda nos EUA, Jones *et al.*, (1973; 1975, resumo), bem como Hinesly *et al.* (1977) usaram-no como extratante do Cd e do Zn nos estudos que levaram a cabo sobre a valorização agrícola de lamas de depuração.

Em França, por exemplo, era um método utilizado em rotina na avaliação do Cu extraível em solos de vinha (Pacheco, com. pessoal). Na Austrália é usado para a análise da fração disponível do Cu e do Zn nos solos, maioritariamente ácidos, das plantações de cana do açúcar da região de Queensland (Reghenzani, 1990, cit. Rayment & Lyons, 2010).

No Japão, não existe nenhum método oficial para análise de elementos vestigiais (Takeda, 2012), mas o HCl 0,1 M tem sido largamente utilizado na análise do Cd nos solos, devido à simplicidade e rapidez deste método (Murakami *et al.*, 2007; Takeda, 2012).

Este extratante foi normalizado e/ou adotado pela legislação ambiental de alguns países asiáticos, nomeadamente:

- Na República da Coreia é o método padrão para a avaliação da poluição do solo ("*Korean Standard Method for Soil Pollution*") (Kim & Kim, 1999). Na Tabela 2.24 apresentam-se os valores de referência ("*reference background soil concentration*") para o Cd, Pb, Hg, Cu, Zn e As nos solos agrícolas nesse país:

Tabela 2.24 – Valores de referência para o Cd, Pb, Hg, Cu, Zn e As, extraíveis com HCl 0,1 M, em solos agrícolas da República da Coreia (Kim & Kim 1996 cit 1999)

| Teor extraível com HCl 0,1 M (mg·kg ⁻¹) | | | | | |
|---|------|------|------|-------|-------|
| Cd | Pb | Hg | Cu | Zn | As |
| 0,135 | 5,03 | 0,02 | 4,08 | 4,160 | 0,560 |

- Na China, o HCl 0,1 M foi adotado na norma LY/T 1260-1999. *Determination of available copper in forest soil*. Mas, de acordo com Bi *et al* (2010), é também utilizado na análise de outros elementos vestigiais, como o Cd. Estes autores colheram 67 pares de amostras de solo e de mangas, num conjunto de 14 plantações de mangueira, em locais não contaminados da ilha de Hainan, no Sul da China, a fim de obterem valores de referência para o Cd e Pb naquela cultura. O Cd e o Pb foram analisados quanto ao seu teor total e extraível com HCl 0,1 M. Nesses solos não contaminados, o teor de Cd extraído pelo HCl 0,1 M, [Cd_{HCl}], variou entre 0,003 e 0,059 mg·kg⁻¹ (média de 0,018 mg·kg⁻¹) e o [Cd_{tot}] entre 0,019 e 0,210 (média de 0,079 mg·kg⁻¹); Das três cultivares de mangueira estudadas, apenas numa (cv. Tai-Nong) se observou uma relação significativa entre o [Cd_{HCl}] e o [Cd] nos frutos ($r^2=0,80$, $p\leq0,05$). No conjunto das três cultivares tal relação não se mostrou significativa ($p>0,05$);

- Na Formosa foi proposto um valor limite (“Soil Quality Standard”) de $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o teor fitodisponível de Cd, medido por extração com HCl 0,1 M (Chen *et al.*, 1999, cit. Römken *et al.*, 2009b).

Como já foi referido, Meers *et al.* (2007b) estudaram este extratante juntamente com outros 11 extratantes, num ensaio em vasos com feijoeiro, em 21 solos da Bélgica ($[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ até $41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). O HCl 0,1 M não se mostrou significativamente relacionado ($p > 0,05$) com o teor de Cd na planta de feijoeiro colhida às 2 e às 4 semanas. Os mesmos autores apresentam o $[\text{Cd}_{\text{HCl}}]$ em 11 solos não contaminados considerado-os como referência para os solos belgas (Meers *et al.*, 2007b). Destaca-se nestes solos a elevada proporção entre o Cd_{HCl} e o Cd_{AR} . O valor máximo de $[\text{Cd}_{\text{HCl}}]$ observado nos solos ácidos deste estudo foi mesmo superior ao $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ (Tabela 2.25).

Tabela 2.25 – Teores de Cd_{HCl} e Cd_{AR} em 11 solos não contaminados da Bélgica (0-25 cm), agrupados consoante o respectivo pH (adaptado de Meers *et al.*, 2007a)

| Método de extração | Cd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | | |
|--------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
| | Solos com Média \pm s | pH < 7 Máx. | Solos com Média \pm s | pH > 7 Máx. |
| HCl 0,1 M | $0,32 \pm 0,24$ | 0,68 | $0,27 \pm 0,14$ | 0,39 |
| Água-régia | $0,34 \pm 0,15$ | 0,57 | $0,38 \pm 0,22$ | 0,79 |

Na Formosa Römken *et al.* (2009a,b) estabeleceram ensaios de campo com os objetivos, entre outros, de: (i) verificar se este extratante estaria bem relacionado com o teor de Cd no arroz e (ii) se o valor limite no solo de $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{HCl}}$, estabelecido naquela região, seria um bom indicador do risco de acumulação de Cd no grão, acima do teor máximo permitido pela OMS ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ de peso fresco), ou pelas normas de qualidade dos géneros alimentícios em vigor no Japão e na Formosa ($0,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ de peso fresco). Para isso, efetuaram ensaios de campo em 19 arrozais, com 12 cultivares de arroz em cada local. O $[\text{Cd}_{\text{HCl}}]$ variou entre 0,010 e $25,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma média de $3,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$ e uma mediana de $0,41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$. Os referidos autores não apresentam o coeficiente de correlação entre o $[\text{Cd}_{\text{HCl}}]$ e os teores observados nas plantas. Porém, afirmam que o HCl 0,1 M subestima o teor de Cd no grão de arroz ao verificarem que 24 % dos solos analisados apresentavam um teor de Cd inferior ao valor limite de $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{HCl}}$ embora o grão do arroz neles cultivado apresentasse um teor de Cd superior ao limite máximo estipulado pela OMS. Caso se considerasse o limite máximo estipulado pela legislação da Formosa e do Japão, aquela percentagem de casos desceria para 10 %. Römken *et al.* (2009b) acabam por considerar como o melhor indicador de Cd no grão de arroz o $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$, como atrás se referiu. Afirmam, no entanto, que a fração disponível de Cd no solo, ou seja $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$, pode ser estimada ($r^2 > 0,9$) através de um modelo de transferência a partir do teor “reativo” de Cd no solo, extraído pelo HNO_3 0,43 M, pelo HCl 0,1 M ou pelo EDTA- Na_2 0,05 M em combinação com parâmetros facilmente conhecidos como o pH(CaCl_2) e ainda a CTC_{potencial} (extraída pelo NH_4OAc 1 M a pH7) (Römken *et al.*, 2009a).

Rayment & Lyons (2010), no livro de métodos de análise do solo da região da Austrália e Nova Zelândia, apresentam este método para a análise do Fe, do Mn, do Zn e do Cu.

Tal como com outros métodos, a variação dos procedimentos experimentais utilizando este extratante torna difícil a comparação dos resultados (Amacher, 1996). Também nos EUA, a comissão NCR-13 (2008), ao abordar a análise do Zn, refere que este método foi desenvolvido com reduzida coordenação entre os vários estados americanos, levando à existência de uma variabilidade de procedimentos que deve ser tida em consideração na interpretação dos resultados. A Tabela 2.26 mostra, de forma resumida, as condições experimentais referidas na bibliografia consultada.

Tabela 2.26 – Exemplo das condições experimentais seguidas por alguns autores que empregaram o HCl 0,1 M para a extração de Cd e outros elementos vestigiais no solo

| S : E ¹ : ml | Extração | | | | Centrifugação | | Filtração ⁴ | Determinação do Cd | Autor(es) | País ⁵ |
|----------------------------|-------------------|-------|------------------|------|---------------|-------------|-----------------------------|--|------------------------------------|-------------------|
| | Agit ² | Tempo | rpm ³ | °C | min | Veloc. | | | | |
| 2 : 20 | hor | 30min | 180 | - | não | - | PSC | - | Amacher, 1996 | |
| 10:50 | - | - | - | - | - | - | - | FAAS ou GFAAS consoante conc | Bi <i>et al.</i> , 2010 | CN |
| 5 : 25 | - | 1 h | - | - | 10 | 2500 rpm | - | AAS | Ho & Egashira, 2001 | VN |
| 10 : 50 | US ⁵ | 1 h | - | 30 | não | - | Filtram, sem especificar | GFAAS | Kim & Kim, 1999 | KR |
| 1 : 20 | - | 30min | - | amb. | sim | - | 0,45 µm | GFAAS | Mann <i>et al.</i> , 2002 | AU |
| 1 : 25 | - | 2,5 h | - | - | - | - | PSC | ICP-OES (>10µg·l ⁻¹) GFAAS (<10µg·l ⁻¹) | Meers <i>et al.</i> , 2007a,b | BE |
| 1 : 5 | hor | 1 h | - | - | não | - | Seringa PTFE; 0,2 µm | ICP-OES | Murakami <i>et al.</i> , 2007 | JP |
| 5 : 20 | hor | 30min | 180 | - | não | - | PFQ; 8 µm | - | NCR-13, 2008 | USA |
| 8 : 80 | rot | 1 h | - | - | Nota 1 | - | PFQ; 20-25 µm | - | Rayment & Lyons, 2010 | AU NZ |
| 1 : 10 | - | 1 h | - | - | não | - | PSC 2,5 µm | ICP-OES | Römkens <i>et al.</i> , 2009a,b | TW |

¹ Proporção solo : extratante. A indicação de 1 g solo e 10 ml de solução significa apenas que o autor referiu a proporção solo : solução de 1:10; ² Agitador: hor – horizontal; US - Ultrasons (sonicação); rot – rotativo; ³ Emprega-se genericamente a designação rpm (rotações por minuto) para designar o nº de ciclos de qualquer tipo de agitador; ⁴ Filtração: PTFE = Politetrafluoretileno; PSC = Papel, sem cinzas; PFQ = Papel de filtro quantitativo; ⁵ País de proveniência dos solos estudados; Nota 1: em alternativa à filtração

HNO₃ 0,43 M

O HNO₃ 0,43 M (1:10 *m/v*) é o extratante tradicionalmente usado nos Países Baixos para avaliação da disponibilidade para as culturas do Cu presente no solo (Houba *et al.*, 1996a). No laboratório de análises químicas e biológicas do solo da Universidade de Wageningen (*Chemisch Biologisch Laboratorium Bodem* - [CBLB](#)) é um dos dois métodos usados em rotina na análise da fração biodisponível dos metais no solo, juntamente com o CaCl₂ 0,01 M. É apresentado como um método rápido e de fácil execução, sendo a sua maior limitação a utilização em solos calcários (>

10 % calcário), que lhe reduzem o poder extratante (Römkens *et al.* 2004 cit. Rodrigues *et al.*, 2010c).

O método HNO_3 0,43 M está bem correlacionado com o HCl 0,1 M e o EDTA 0,05 M, referidos por Römkens *et al.* (2009a) como outros dois métodos capazes de caracterizar a fração reativa dos metais no solo. No entanto, extrai quantidades destes elementos ligeiramente superiores, na medida em que o HNO_3 0,43 M apresenta maior capacidade para dissolver alguns constituintes do solo, como os óxidos de Fe e de Al (Römkens *et al.* 2004, 2009b cit. Rodrigues *et al.*, 2010c).

Segundo Spijker *et al.* (2011) pode ser usado para quantificar o enriquecimento de metais no solo resultante da atividade humana.

Na revisão bibliográfica efetuada, a maioria dos trabalhos que em que se utilizou este método de análise foram levados a cabo nos Países Baixos ou envolveram um dos autores da Universidade de Wageningen, de onde provém a referência mais antiga ao método - Houba *et al.* (1985, cit. de Vries *et al.*, 2011).

Não se encontraram muitos estudos apresentando uma relação entre este extratante e o teor de Cd na planta. De fato, na maioria dos estudos consultados, o Cd extraído pelo HNO_3 0,43 M (Cd_{HNO_3}) era utilizado:

- No desenvolvimento de modelos, ou funções de transferência fase sólida – solução que, a partir do $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$, permitam prever: (i) o $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ (Gooddy *et al.*, 1995; Tipping *et al.*, 2003; Bonten *et al.*, 2008, Rocha *et al.*, 2011; de Vries *et al.*, 2011) ou (ii) o teor de Cd^{2+} nessa solução (Tipping *et al.*, 2003; Pampura *et al.*, 2007; Groenenberg *et al.*, 2010; de Vries *et al.*, 2011) ou, ainda, (iii) o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ (Römkens *et al.*, 2009a). Nesses modelos verifica-se a inclusão, ou não, de outros parâmetros reguladores do comportamento do Cd no solo;
- No desenvolvimento de modelos que permitissem prever o teor “reativo” de Cd no solo (identificado com o HNO_3 0,43 M) a partir do $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ ou do $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$, bem como de outras propriedades do solo (pH, M.O., argila, por exemplo), para que esses modelos pudessem ser usados na avaliação de riscos ambientais, relativos a contaminação com Cd, em solos representativos, nomeadamente dos Países Baixos (Römkens *et al.*, 2004), da Hungria e Eslováquia (de Vries *et al.*, 2005a); de Portugal (Rodrigues *et al.*, 2010c);

Na Formosa, Römkens *et al.* (2009a,b) procuraram avaliar o CaCl_2 0,01 M, HNO_3 0,43 M, HCl 0,1 M e EDTA 0,05 M como indicadores da acumulação de Cd nos grãos de diferentes cultivares de arroz. Tal como foi referido anteriormente, ao abordar o CaCl_2 (p.61) e o HCl 0,1 N (p.104), efetuaram ensaios de campo em 19 arrozais, em cujos solos o $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ variava entre 0,07 a 27,8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (devido principalmente à água de rega com contaminação de origem industrial e urbana). Em cada arrozal, foram ensaiadas 12 cultivares de arroz, sendo a colheita das amostras de terra feita simultaneamente com a colheita do cereal, quando o solo foi drenado. O $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$

variou amplamente entre 0,08 e 20,6 mg·kg⁻¹ (média 3,10 e mediana 0,40 mg·kg⁻¹). Comparando os três extratantes da chamada fração reativa (HNO₃ 0,43 M, HCl 0,1 M e EDTA 0,05 M) e os modelos de regressão solo – planta com eles desenvolvidos, aqueles autores afirmam que o modelo obtido com o HNO₃ 0,43 M, associado ao pH e CTC, se revelou como o mais significativo ($r^2=0,74$ e 0,81, respetivamente para as cultivares da ssp. *Indica* e *Japonica*). Os elevados teores de Cd levaram, naturalmente, à acumulação deste metal no grão de arroz, acima do teor máximo permitido nas normas de qualidade dos alimentos estabelecidas pela legislação Japonesa e pela OMS. Afirmam ainda que, ao contrário das normas de qualidade dos solos (que fixam um valor limite de Cd_{AR} ou Cd_{HCl}), os modelos de regressão, utilizando quer o CaCl₂ 0,01 M, quer o HNO₃ 0,43 M, foram capazes de identificar os solos em que, a ser cultivado o arroz, seria excedido o valor limite fixado naquelas normas de qualidade dos alimentos.

Relativamente à existência de valores publicados que sirvam de referência para o teor de Cd extraído por este método, em solos não contaminados, referem-se os seguintes trabalhos:

De Vries *et al.* (2011) apresentam no seu trabalho o [Cd_{HNO₃}] na camada superficial (0-10 cm) de 36 solos não contaminados, representativos do Sul da Austrália, Tasmania, Victoria, Nova Gales do Sul e Queensland. O [Cd_{AR}] variava entre 0,015 e 0,46 mg·kg⁻¹ (média 0,13 mg·kg⁻¹). O [Cd_{HNO₃}] variava nesses solos entre 0,005-0,300 mg·kg⁻¹ (média 0,093 mg·kg⁻¹).

Nos Países Baixos, Spijker *et al.* (2011) apresentam o [Cd_{HNO₃}] na camada superficial (0-20 cm) de 358 solos, localizados em zonas rurais afastadas de fontes conhecidas de contaminação pontual. A amostragem foi estratificada, de modo a cobrir as principais litologias, tendo sido usadas para a elaboração do Atlas geoquímico daquele país. Na Tabela 2.27 apresenta-se a estatística descritiva da concentração de Cd_{HNO₃} no solo, em função do material parental.

Tabela 2.27 – Estatística descritiva do [Cd_{HNO₃}] (mg·kg⁻¹) na camada superficial (0-20 cm) de solos dos Países Baixos, em função da rocha mãe (adaptado de Spijker *et al.*, 2011)

| Material parental | n | Mín. | P25 | Mediana | MAD | P75 | Máx. |
|-----------------------------|-----|--------|-------|---------|-------|------|------|
| Aluvião argiloso | 21 | 0,15 | 0,27 | 0,32 | 0,067 | 0,36 | 0,49 |
| Loess | 4 | 0,49 | 0,50 | 0,57 | 0,12 | 0,65 | 0,69 |
| Sedimento marinho, argiloso | 80 | 0,007 | 0,15 | 0,20 | 0,089 | 0,26 | 0,51 |
| Turfa | 24 | 0,0046 | 0,27 | 0,46 | 0,22 | 0,54 | 0,90 |
| Arenitos | 171 | 0,0025 | 0,084 | 0,15 | 0,11 | 0,22 | 0,92 |

P25 – percentil 25; MAD – mediana dos desvios absolutos; P75 – percentil 75

Em Portugal, Rodrigues *et al.* (2010b), da Universidade de Aveiro, analisaram os teores de uma série de elementos vestigiais extraídos com HNO₃ 0,43 M, na camada superficial (0-15 cm) de 136 solos com ocupação agrícola, uma parte significativa deles com contaminação de origem mineira ou industrial. Tal como foi referido ao abordar o CaCl₂ 0,01 M (p.68), o [Cd_{AR}] variou entre 0,1 e 3,7 mg·kg⁻¹ (mediana 0,4 mg·kg⁻¹ Cd) e o [Cd_{HNO₃}] entre 0,027 e 1,4 mg·kg⁻¹ (mediana 0,12 mg·kg⁻¹ Cd).

Ao abordar-se a determinação do Cd_{ss} foi referido que De Vries *et al.* (2007a) tinham obtido valores críticos para o $[Cd_{ss}]$ e para a concentração de íão livre Cd^{2+} nessa solução, tendo em vista os impactos ecotoxicológicos deste metal (onde se inclui o impacto sobre o desenvolvimento das plantas) (vd. p.52). Nesse trabalho foram também apresentados os valores críticos para o teor “reativo” de Cd (extraído com HNO_3 0,43 M - $[Cd_{re(crit)}]$), em função do pH da solução do solo (pH_{ss}) e da % de M.O.: $\log [Cd_{re(crit)}](mol \cdot g^{-1}) = 0,33 \cdot pH_{ss} + 1,00 \cdot \log [M.O.] - 10,32$

Com base em funções de transferência entre o $[Cd_{HNO_3}]$ e o $[Cd_{AR}]$, de Vries *et al.* calcularam também as concentrações críticas de $[Cd_{AR}]$ para um solo arenoso com 5 % de argila (Tabela 2.28).

Tabela 2.28 – Concentrações críticas estimadas para o Cd_{HNO_3} e o Cd_{AR} no solo, em função do pH da solução do solo (pH_{ss}) e do teor de M.O., tendo em vista os impactes ecotoxicológicos deste metal (de Vries *et al.*, 2007a)

| % M.O. | Concentrações críticas estimadas de Cd ($mg \cdot kg^{-1}$) | | | | | | | |
|--------|---|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| | pH_{ss} 4 | | pH_{ss} 5 | | pH_{ss} 6 | | pH_{ss} 7 | |
| | Cd_{HNO_3} | Cd_{AR}^* | Cd_{HNO_3} | Cd_{AR}^* | Cd_{HNO_3} | Cd_{AR}^* | Cd_{HNO_3} | Cd_{AR}^* |
| 5 % | 0,56 | 0,74 | 1,2 | 1,4 | 2,6 | 2,8 | 5,5 | 5,5 |
| 80 % | 9 | 9 | 19 | 19 | 41 | 41 | 88 | 88 |

* Para um solo arenoso com 5 % de argila

Duas observações acerca dos valores apresentados na Tabela 2.28:

- Os autores consideram que um teor de 5 % de M.O. será típico de um solo mineral. Refira-se, a este propósito, que em Portugal Continental, 5 % é o valor médio de M.O. da camada mineral superficial dos solos florestais (Raimundo *et al.*, 2009³⁶) mas não dos solos agrícolas (que no nosso país rondam os 2 %);
- O pH da solução do solo (pH_{ss}) não é, frequentemente, determinado, ao contrário do pH do solo. De facto, os próprios autores holandeses estabeleceram as concentrações críticas de Cd entrando em linha de conta com o pH_{ss} mas referem que, tendo muitos mais dados relativos ao pH do solo (pH_x), acabaram por efetuar um estudo comparativo entre um e outro. Este estudo será abordado mais detalhadamente no ponto 2.2.4.4. (p.194).

Relativamente às concentrações críticas estimadas para o Cd_{HNO_3} e o Cd_{AR} , De Vries *et al.* (2007a) referem:

- Os valores estimados revelam a importância de ter em consideração as principais propriedades do solo que afetam a disponibilidade do Cd e dos outros elementos. Calcula-se que a concentração crítica de Cd_{HNO_3} nos solos minerais ácidos, típicos de solos florestais, é 70 vezes inferior à de um solo orgânico de reação neutra. E, no mesmo solo mineral com 5 % de M.O., o aumento do pH de 4 para 7 faz aumentar 10 vezes aquela concentração crítica;

³⁶ Resultados do projeto europeu Biosoil, para 103 amostras de solos florestais colhidos entre 2006 e 2007, por todo o território continental português, numa rede de 16x16km de malha.

- As concentrações críticas apresentadas na Tabela 2.28 são concentrações de metal adicionado nos estudos de toxicidade. Ou seja, ao valor apresentado na tabela, para cada combinação M.O. \times pH_{ss}, deverá acrescentar-se o valor de referência (“background content”) do [Cd_{HNO₃}] nos solos com essas características e só então se obterá a concentração crítica. O mesmo se passa com o Cd_{AR};
- Em condições de campo, o risco de toxicidade é menor, pelo que os limites críticos serão superiores.

A metodologia analítica de extração de Cd com HNO₃ 0,43 M, seguida por vários autores, apresenta algumas variações entre os diferentes estudos realizados, como se pode observar na Tabela 2.29, embora a proporção 1:10 seja uniformemente seguida. Refere-se, no entanto, que está em conceção a norma ISO/CD 17586 - *Soil quality -- Assessment of the bioavailability - Extraction of metals using 0,43 mol/l nitric acid solution*.

Apenas Spijker *et al.* (2011) referem que, nos solos com carbonatos, para além do HNO₃ 0,43 M, são adicionados à amostra de terra 0,2 ml HNO₃ 5 M por cada unidade percentual de carbonatos, previamente determinados.

Embora a concentração 0,43 M seja, de longe, a mais utilizada, o HNO₃ é utilizado por outros autores, noutras concentrações (que não as relacionadas com a extração da fração total) dos elementos, nomeadamente:

- 0,01 M – para o estudo da contaminação com metais pesados de solos de Scott Base, na Antártica (Sheppard *et al.*, 2000);
- 0,1 M – para o estudo da fração extraível de metais pesados de solos agrícolas e de sedimentos, em Hanoi, Vietnam, sendo comparado com o HCl 0,1 M (Ho & Egashira, 2001); Para o estudo da fração extraível de Cd e Pb em solos agrícolas representativos da Estónia, comparando este método (usado em rotina neste país) com o AAAC-EDTA, método usado na Finlândia (Kevvai *et al.*, 1997);
- 0,22 M – na modelação da solubilidade e especiação do Cu, do Zn e do Cd em solos contaminados da Noruega (Almås *et al.*, 2007);
- 0,5 M – concentração adotada pelo laboratório de análise de solos da Universidade de Ghent, na Bélgica, na proporção solo: solução de 1:5, com uma agitação de 30 min (van Ranst *et al.*, 1999 cit. Meers *et al.*, 2007b);

A concentração de HNO₃ 1 M já é considerada como levando à obtenção da fração “pseudototal” dos elementos metálicos (Elzinga *et al.*, 1999; de Vries *et al.*, 2007a) e o HNO₃ 2 M é o extratante adotado pela legislação suíça para a determinação da fração total dos elementos metálicos potencialmente poluentes (OSol, 1998).

Tabela 2.29 - Exemplo das condições experimentais seguidas por alguns autores na extração de Cd e outros elementos vestigiais no solo através do HNO₃ 0,43 M

| S : E ¹ g : ml | Extração | | | | Centrifugação | | Filtração ⁴ | Acidi- ficação | Determinação do Cd | Autor(es) | País ⁵ |
|------------------------------|-------------------|-------|------------------|------|---------------|------------|---------------------------|-------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------|
| | Agit ² | Tempo | rpm ³ | °C | min. | Velocidade | | | | | |
| 1 : 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | ICP-MS | Bonten <i>et al.</i> , 2008 | NL e CH |
| 1 : 10 | - | 4 h | - | - | 10 | 3000 rpm | Membrana (NC) 0,45µm | não | ICP-MS e GFAAS | Pampura <i>et al.</i> , 2007 | NL, UK, RU e DE |
| 10:100 | rot | 4 h | - | - | 10 | 2850 g | 0,45 µm | - | GFAAS | de Vries <i>et al.</i> , 2011 | AU |
| 5 : 50 | - | 2 h | - | amb. | não | - | Membrana (EMC) 0,45 µm | não | ICP-MS | Rodrigues <i>et al.</i> , 2010c | PT |
| 1 : 10 | - | 1 h | - | - | não | - | PSC < 2,5 µm | não | ICP-OES | Römkens <i>et al.</i> , 2009a,b | TW |
| 1 : 10 | - | 2 h | - | - | sim | - | Não filtrado | HCl 5M Nota 1 | ICP-OES | Tipping <i>et al.</i> , 2003 | UK |
| 1 : 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | Groenenberg <i>et al.</i> , 2010 | NL e UK |
| 2,5:25 | rot | 2 h | - | amb. | sim | - | <0,45 µm | não | ICP-MS | Spijker <i>et al.</i> , 2011 | NL |

¹ A indicação de 1 g solo e 10 ml de solução significa apenas que o autor referiu a proporção solo: solução de 1:10; ² Agitador: rot - rotativo; ³ Emprega-se genericamente a designação rpm (rotações por minuto) para designar o nº de ciclos de qualquer tipo de agitador; ⁴ Tipo de filtros e porosidade: PSC = papel sem cinzas; NC = nitrato de celulose; EMC = ésteres mistos de celulose; ⁵ País de proveniência dos solos estudados;

Nota 1 : 0,5 ml HCl 5 M para 5 ml de extrato

2.2.2.4. Agentes complexantes

Os agentes complexantes combinam-se com os íons metálicos presentes na solução do solo, diminuindo a sua atividade, o que provoca a desorção de mais íons provenientes das superfícies de troca ou da fase sólida (Lindsay & Norvell, 1978). A quantidade de complexos metálicos que se formam depende de vários fatores, nomeadamente: (i) da atividade do íon metálico livre na solução do solo (factor intensidade); (ii) da capacidade das superfícies de troca e da fase sólida em reabastecer a solução (factor capacidade); (iii) da estabilidade do complexo metálico formado e (iv) do poder do agente complexante para competir com a M.O. do solo pelo íon (Abreu *et al.*, 2007).

No caso dos íons metálicos, os agentes complexantes têm que ser fortes, para poderem competir com os locais de sorção do solo (McLaughlin *et al.*, 2000) e colocar, assim, em solução os elementos vestigiais presentes na fase de troca, complexados pela M.O., bem como os ligados aos hidróxidos (de Fe, Al ou de Mn) (Lebourg *et al.*, 1996). O EDTA é, ainda, capaz de extrair parcialmente os elementos vestigiais ligados aos carbonatos (Ure *et al.*, 1993).

O EDTA e o DTPA são os agentes complexantes originalmente mais utilizados (individualmente ou associados a outros reagentes), na avaliação da disponibilidade dos micronutrientes e, posteriormente, também do Cd, do Ni e do Pb. Proporcionam informação sobre o teor de elementos vestigiais potencialmente mobilizáveis, ou lentamente mobilizáveis (Quevauviller, 1998).

Nos finais dos anos 90, Quevauviller *et al.* (1998), no âmbito do Programa de Normas, Medições e Análises da Comissão Europeia (SMTP), afirmavam que o EDTA era o método preferido, pois: (i) tinha a vantagem de ser menos complicado que o DTPA, (ii) conseguia extrair quantidades mais elevadas dos elementos vestigiais, o que seria uma vantagem em termos de sensibilidade analítica, (iii) tal como o DTPA, tinha sido extensivamente testado em estudos anteriores e (iv) seria brevemente adotado como norma ISO. Sobre esta matéria, refira-se, a propósito, que foi o DTPA que passou a norma internacional (ISO 14870:2001) e não o EDTA.

Na revisão que fazem sobre os métodos de análise de metais pesados nos solos, McLaughlin *et al.* (2000) afirmam que, ao contrário dos extratantes neutros, os agentes complexantes parecem ser piores indicadores da disponibilidade daqueles elementos para as plantas ou para os organismos vivendo em solos poluídos. No entanto, são ainda hoje largamente utilizados em vários países, em parte aproveitando o facto de já serem utilizados na análise dos micronutrientes.

A discrepância observada na eficácia dos agentes complexantes pode resultar, parcialmente, das diferenças existentes nos solos considerados nos vários estudos (M.O., pH, etc.), do teor do elemento contaminante e das frações do solo a que ele está ligado. Resultará, ainda, de diferenças quanto à contaminação (solos não contaminados, com contaminação antiga

ou, ainda, contaminados com sais mesmo antes da realização dos estudos). Por fim, resultará também do número de solos e/ou culturas ensaiadas, dado que os coeficientes de correlação tendem a ser menores quando o número de solos ensaiados ou o número de culturas estudadas aumenta (McLaughlin *et al.*, 2000).

Abordar-se-ão, de seguida, as soluções extratantes DTPA-TEA-CaCl₂, EDTA, AAAC-EDTA e, muito brevemente, Mehlich-3.

DTPA (Ácido dietilenotriaminopentacético)

O DTPA foi proposto por Lindsay & Norvell (1978) para avaliar a disponibilidade dos micronutrientes Fe, Mn, Zn e Cu em solos de reação neutra a alcalina, do sudoeste dos Estados Unidos, com deficiência naqueles elementos (Lebourg *et al.*, 1996).

A solução extratante proposta por aqueles autores, vulgarmente designada de DTPA, é uma solução aquosa de DTPA 0,005 M, Trietanolamina (TEA) 0,1 M e CaCl₂ 0,01 M tamponada a pH 7,3.

O DTPA foi escolhido por ter a combinação mais favorável de constantes de estabilidade para a complexação simultânea do Fe, do Mn, do Zn e do Cu. Para evitar a dissolução dos carbonatos, eventualmente presentes, e a consequente libertação de micronutrientes de uma fase normalmente não disponível para as plantas, a solução extratante é tamponada a pH 7,3 e contém cálcio. A trietanolamina foi escolhida como tampão devido ao seu pKa = 7,8 e por ajudar a uma chama limpa na determinação por FAAS (Lindsay & Norvell, 1978). O pH 7,3 foi selecionado por estes autores por várias razões: (i) ser um valor médio típico dos solos do Colorado onde o teste foi desenvolvido; (ii) permitir um rápido equilíbrio do CaCO₃ a uma pressão parcial de CO₂ cerca de 10 vezes superior à da atmosfera; (iii) valores de pH superiores a 7,3 levam à extração de Fe em teores abaixo do quantificável na época; (iv) para valores inferiores de pH demasiado Fe e Mn serão potencialmente extraídos e o CaCO₃ é instável.

Este método foi muito bem aceite e tem uma utilização bastante alargada na análise dos micronutrientes no solo. Segundo McLaughlin *et al.* (2000) é o agente complexante mais frequentemente utilizado.

Nos EUA, é um dos testes recomendados nas regiões Centro Norte (NCR-13, 2008) e Sul (Donohue, 1992) para a análise dos micronutrientes Fe, Mn, Zn e Cu. Nos manuais de métodos recomendados para a análise do solo da primeira região, é ainda dada a indicação de que este método se revelou promissor na monitorização do Cd, do Ni e do Pb em solos onde foram aplicadas lamas de depuração.

Em Itália, é o método oficial de análise, nos solos não ácidos, não só dos micronutrientes Zn e Cu como também do Cd, do Ni e do Pb (Metodo XII.I, D.M., 1999, 2002³⁷).

Em França, este método foi normalizado também para os micronutrientes Fe, Mn, Zn e Cu, sem restrições do pH do solo, pela *Association Française de Normalisation* (AFNOR) NF X 31-121³⁸.

De acordo com Abreu *et al.* (2005), é também o método oficial de análise de micronutrientes no Estado de S. Paulo, Brasil, para qualquer tipo de solo. Estes autores consideram-no um bom método para a determinação de Cd, do Cr, do Ni e do Pb, permitindo a identificação de solos contaminados.

Apesar de não ter sido desenvolvido para a avaliação da disponibilidade desses metais em solos poluídos, ou para elementos como o Cd, o Ni e o Pb, foi posteriormente utilizado nesse sentido, nem sempre com bons resultados (O'Connor, 1988, cit. McLaughlin *et al.*, 2000). Estes autores e Lebourg *et al.* (1996) referem vários desses estudos realizados em solos poluídos, quer pela aplicação de sais previamente à sementeira, quer contaminados com lamas ou outros resíduos. Segundo estes autores, os fenómenos de competição entre os vários elementos vestigiais presentes nos solos contaminados e a possível saturação da capacidade de complexação do reagente são um travão à estimativa dos riscos de toxicidade associados à avaliação da biodisponibilidade dos elementos vestigiais, com a ajuda de agentes complexantes.

No entanto, para evitar essa saturação, já Norvell (1984) tinha sugerido a utilização de uma menor razão solo: solução (1:5 em vez de 1:2) na extração de metais em solos ácidos e contaminados. Apesar dessa recomendação, com algumas exceções (Simmons *et al.*, 2008), a maioria dos autores consultados utilizou a proporção 1:2, sugerida no método original (Tabela 2.30).

Na altura em que propuseram o método, Lindsay & Norvell (1978) chamaram a atenção para o facto da quantidade de elementos extraídos ser muito influenciada por vários fatores (pH da solução, concentração do DTPA, razão solo: solução, tempo de agitação e temperatura de extração), salientando a necessidade da metodologia ser seguida cuidadosamente, a fim de possibilitar a comparação de resultados. Esta poderá ser uma razão para o facto de este método ser executado sem grandes alterações, ao contrário do EDTA.

Em 2001, este método passou a norma internacional (ISO 14870:2001 *Soil Quality: Extraction of trace elements by buffered DTPA solution*). Esta norma indica que o método se aplica preferencialmente a solos com pH > 6 e fixa alguns pormenores não referidos no método inicial.

³⁷ Metodo XII.1 – Indice di disponibilita di cádmio, nichel, piombo, rame e zinco in suoli non acidi, Decreto Ministeriale del 13 settembre 1999 retificado pelo Decreto Ministeriale del 25 marzo 2002).

³⁸ NF X31-121:1993 *Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination du cuivre, du manganèse, du zinc et du fer - Extraction en présence de DTPA*.

Tabela 2.30 – Metodologia seguida por diversos autores na extração do Cd e de outros elementos vestigiais do solo com a solução de DTPA[#]

| S : E ¹ g : ml | Extração | | | | Centrifugação | | Filtração ⁴ | Acidi- ficação | Determinação do Cd | Autor(es) | País ⁵ |
|------------------------------|-------------------|-------|------------------|--------|---------------|------------|------------------------|-------------------|--|-----------------------------------|-------------------|
| | Agit ² | Tempo | rpm ³ | °C | min. | Velocidade | | | | | |
| 1 : 2 | - | 2 h | 60 | 20(±2) | 5 | 5000 rpm | Não filtrado | não | AAS | Buccolieri <i>et al.</i> , 2010 | IT |
| 1 : 2 | osc | 2 h | 60 | - | 5 | 5000 rpm | Não filtrado | não | GFAAS Nota 1 | D.M., 1999, 2002-Metodo XII-1 | IT |
| 1 : 2 | - | 2 h | - | - | - | - | - | - | ICP-MS (padrão int: In) | Feng <i>et al.</i> , 2005 | CN |
| 1 : 2 | hor rec | 2 h | 180 | 25 | não | - | PSC 2,5µm ou PBTC 8µm | não | - | Gavlak <i>et al.</i> , 2003 | USA |
| 1 : 2 | - | 2 h | - | - | - | - | PSC 2,5µm | não | GFAAS | Golia <i>et al.</i> , 2009a,b | GR |
| 1 : 2 | - | 2 h | - | - | não | - | PSC 2,5µm | não | FAAS | Haq <i>et al.</i> , 1980 | CA |
| 1 : 2 | rot | 2 h | 30(±3) | 20(±2) | 10 | 3000 g | Membrana; 0,45µm | não | GFAAS, FAAS, ICP-OES | ISO 14870:2001 | |
| 1 : 2 | hor | 2 h | - | - | sim | - | Membrana; 0,45µm | não | ICP-AES | Keller <i>et al.</i> , 2005 | CH |
| 1 : 2 | - | 2 h | - | - | - | - | - | - | - | Krishnamurti <i>et al.</i> , 2000 | AU |
| 1 : 2 | hor | 2 h | 120 | 25 | não | - | PSC 2,5µm | não | FAAS | Lindsay & Norvell, 1978 | USA |
| 1 : 2 | rot | 1 h | - | 20 | não | - | PSC 2,5µm | sim | FAAS ou GFAAS consoante conc | McGrath, 1996 | IR |
| 1 : 2 | - | 2 h | - | - | - | - | PSC | HNO ₃ | ICP-OES (>10µg·l ⁻¹) GFAAS (<10µg·l ⁻¹) | Meers <i>et al.</i> , 2007a,b | BE |
| 1 : 2 | hor rec ou rot | 2 h | >180 | | não | - | PSC 2,5µm | não | - | NCR-13, 2008 | USA |
| 1 : 5 | hor | 2 h | 120 | 25 | não | - | PSC 2,5µm | não | FAAS | Norvell, 1984 | USA |
| 1 : 3 | hor rec | 2 h | 200 | - | não | - | PSC 2,5µm | HNO ₃ | ICP-AES axial | Norvell <i>et al.</i> , 2000 | USA |
| 1 : 2 | osc | 2 h | 60 | - | 5 | 5000 rpm | Não filtrado | não | ICP-OES | Pinamonti <i>et al.</i> , 1999 | IT |
| 1 : 2 | rot | 2 h | 30(±3) | 20(±2) | 10 | 3000 g | Nota 2: PSC | não | - | Quevauviller <i>et al.</i> , 1998 | |
| 1 : 5 | rot | 2 h | 30 | - | - | - | - | - | - | Simmons <i>et al.</i> , 2008 | TH |
| 1 : 2 | - | 2 h | - | - | 30 | 6500 g | PSC 2,5µm | não | GFAAS | Zhang <i>et al.</i> , 2006, 2010 | CN |

[#] Solução de DTPA 0,005 M + Trietanolamina 0,1 M + CaCl₂ 0,01 M, tamponada a pH 7,3; ¹ Proporção solo : extratante; ² Agitador: hor = horizontal; hor rec = horizontal recíproco; rot = rotativo; osc = oscilante; ³ Emprega-se genericamente a designação rpm (rotações por minuto) para designar o nº de ciclos de qualquer tipo de agitador; ⁴ Tipo de filtros e porosidade: PSC = Papel, sem cinzas; PBTC = Papel com baixo teor em cinzas; ⁵ País de proveniência dos solos estudados; Nota 1: Na determinação do Cd por GFAAS o método oficial italiano preconiza como modificador de matriz o fosfato de amónio (0,2 mg para 100 ml extrato); Nota 2 : Em alternativa à centrifugação, PSC com porosidade 0,4 a 1,1 µm, com capacidade para reter partículas de 2,7 µm.

A metodologia adotada pela Norma ISO 14870:2001 é a mesma que foi otimizada no âmbito do programa europeu SMTP. Este facto é importante na medida em que foi preparado um solo certificado para a análise do Cd, do Cr, do Cu, do Ni, do Pb e do Zn por este método, o solo calcáreo CRM 600 (Quevauviller *et al.*, 1998). No entanto, esse CRM esgotou-se desde então, não tendo sido substituído por outro CRM (IRMM, 2012).

Simmons *et al.* (2008) apontam a este método a tendência para a acumulação de depósitos no queimador do espectrofotómetro de absorção atómica, exigindo limpeza e recalibração periódicas e aumentando, assim, o tempo de duração da análise.

O DTPA revelou-se como um bom indicador da disponibilidade do Cd para:

- A alface, a couve e a batateira, num ensaio em lisímetros englobando 43 solos com contaminação antiga resultante da aplicação de lamas ($0,5\text{--}139\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ Cd}_{\text{tot}}$, mediana $8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), no Reino Unido (Jackson & Alloway, 1991b). Estes autores compararam quatro métodos de extração de Cd: DTPA, EDTA 0,05 M, CaCl_2 0,05 M e NH_4NO_3 1 M. Os solos apresentavam um pH muito variável, teores altos a muito altos de M.O. bem como teores muito elevados de Cd_{DTPA} ($0,14\text{--}103,1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, com média de 9,26 e mediana $3,76\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ Cd}$). Foram constituídos dois grupos, no caso dos solos ácidos, levando um dos tratamentos calcário para a reação do solo se aproximar da neutralidade. Os referidos autores não apresentam os coeficientes de determinação para todos os extratantes, indicando apenas que o DTPA se revelou como melhor indicador para a batata ($r^2=0,758$) e para a alface [$r^2=0,632$ quando associado ao $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ e à perda por ignição]. Na cultura da couve o DTPA só foi ultrapassado pelo CaCl_2 0,05 M;
- A aveia, o espinafre, a cenoura e o azevém, num ensaio em vaso envolvendo dois solos noruegueses não contaminados (um de textura franca, com $0,003\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ Cd}_{\text{DTPA}}$ e outro arenoso, com $0,067\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ Cd}_{\text{DTPA}}$), ajustados a três valores de pH e recebendo cinco tipos de fertilizantes fosfatados diferentes (que veiculavam a mesma quantidade de P, mas teores crescentes de Cd) (He & Singh, 1994a, b). Os autores estudaram dois tipos de extratantes – DTPA e NH_4NO_3 1 M – que, num estudo prévio, já se tinham revelado como bons indicadores do teor de Cd em diferentes espécies (He & Singh, 1993b, cit. 1994b). O $[\text{Cd}_{\text{DTPA}}]$ e o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ mostraram-se significativamente relacionados com o teor de Cd observado nas várias culturas, melhorando a relação com a inclusão do pH como variável independente na regressão. No entanto, os coeficientes de determinação variavam muito com a cultura e o tipo de solo, indicando que as regressões estabelecidas não conseguiam explicar de modo satisfatório a variação do teor de Cd na planta. Concluem que nenhum dos extratantes era suficientemente adequado para todas as culturas, nos dois solos.
- O tabaco Virgínia, num ensaio em vasos envolvendo dois solos suíços, de reação neutra a pouco alcalina e teores médios de M.O. (Keller *et al.*, 2005). Um dos solos não estava contaminado ($0,4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ Cd}_{\text{tot}}$) e o outro tinha recebido lamas, apresentando $0,7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ Cd}_{\text{tot}}$ e contaminação com Cu, Pb e Zn. Os autores

procuraram estudar o efeito de 10 corretivos inorgânicos na diminuição do Cd absorvido pelo tabaco e avaliar o DTPA como indicador da disponibilidade do elemento no solo. Os solos foram colhidos ao mesmo tempo que se colheram as folhas de tabaco (56 dias após sementeira). O $[Cd_{DTPA}]$ nos dois solos era 0,02 e 0,09 $mg \cdot kg^{-1}$, considerando-se o teor no solo não contaminado demasiado baixo para ser bem quantificado por ICP-AES. Tal como aconteceu com He e Singh (1994a,b), os resultados observados não foram muito conclusivos quanto à capacidade do DTPA como indicador da disponibilidade de Cd no solo. De facto, a análise estatística conjunta dos dois solos revela um coeficiente de correlação altamente significativo ($r=0,744^{***}$) entre o Cd_{DTPA} e o Cd nas folhas de tabaco. Mas, quando os autores analisam os solos em separado essa correlação deixa de ser significativa ($r=0,278$ e $0,299$ para os solos 1 e 2, respetivamente);

- O tabaco, dos tipos Burley, Virgínia e Oriental, numa amostragem feita entre 2002 e 2004 a 500 pares de amostras de tabaco e de solo (camada 0-30 cm), na região da Tessalónica, na Grécia (Golia *et al.*, 2007). Estes autores procuraram avaliar o teor de Cd, de Cu, de Pb e de Zn nos solos e nas folhas de tabaco, cultura economicamente importante na região. No solo, o $[Cd_{AR}]$ variava entre 0,03 e 1,1 $mg \cdot kg^{-1}$ e o $[Cd_{DTPA}]$, determinado por GFAAS, entre 0,0001 e 0,8 $mg \cdot kg^{-1}$ (média 0,13 $mg \cdot kg^{-1}$). No tabaco, o teor de Cd variava entre 0,1 e 3,6 $mg \cdot kg^{-1}$. No tabaco Oriental, o $[Cd_{DTPA}]$ apresentou uma boa correlação com o teor de Cd, independentemente do tipo de folha ($r=0,786^{**}$, $0,749^{**}$, $0,728^{**}$, respetivamente para os terços inferior, médio e superior, $n=260$). Essa correlação era igualmente muito significativa ($p \leq 0,01$) para o Zn e para o Cu, sendo apenas significativa ($p \leq 0,05$) para o Pb. Os autores não apresentam a análise estatística para os restantes tipos de tabaco, mas sugerem que o DTPA é um bom indicador do teor daqueles metais na planta;
- Ainda o tabaco, numa amostragem mais alargada – 750 pares de amostras – feita por Golia *et al.* (2009b) também na região grega da Tessalónica. Neste trabalho, são apresentados os resultados para o Cd, o Cu, o Fe, o Mn, o Ni e o Zn, extraídos por DTPA, sendo o Cd determinado por GFAAS. Aqueles autores apresentam também a análise estatística conjunta para os três tipos de tabaco atrás referidos e, separadamente, para o tabaco Oriental, que tem maior expressividade na região e para o qual foram colhidas 450 das 750 amostras. Os solos amostrados eram maioritariamente ácidos (pH entre 3,8 e 6,2, média=5,0), com um teor baixo de M.O. (1,4 %, em média) e sem efeitos salinos (C.E.(1:1) entre 0,10 a 3,10 $mS \cdot cm^{-1}$, média = 0,44). O teor de Cd nas folhas de tabaco variou entre 0,1 a 10 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd (média 2,0 $mg \cdot kg^{-1}$ no conjunto das amostras), valores mais elevados que os obtidos no estudo anterior, tal como foi mais alargado o intervalo de valores de Cd_{DTPA} (0,0001 a 2,0 $mg \cdot kg^{-1}$, média 0,38). O DTPA revelou-se, de novo, como um bom indicador do teor de Cd nas plantas de tabaco, quer analisando os três tipos em conjunto ($r^2=0,71$), quer em separado ($r^2=0,71$ para o tabaco Oriental), como se pode ver na Figura 2.23. Da observação desta figura, deduz-se que, cima de 1,0 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd_{DTPA} , o teor de Cd nas folhas de tabaco é, geralmente, superior a 5 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd, valor que consideramos elevado, mesmo para a planta do tabaco. Embora os referidos autores afirmem que,

neste trabalho, o teor de Cd nas folhas foi mais baixo do que o valor apresentado por outros investigadores, de acordo com Lugon-Moulin *et al.* (2004, cit. 2006) o teor de Cd nas folhas de tabaco varia geralmente entre $< 0,5$ a $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em condições de campo;

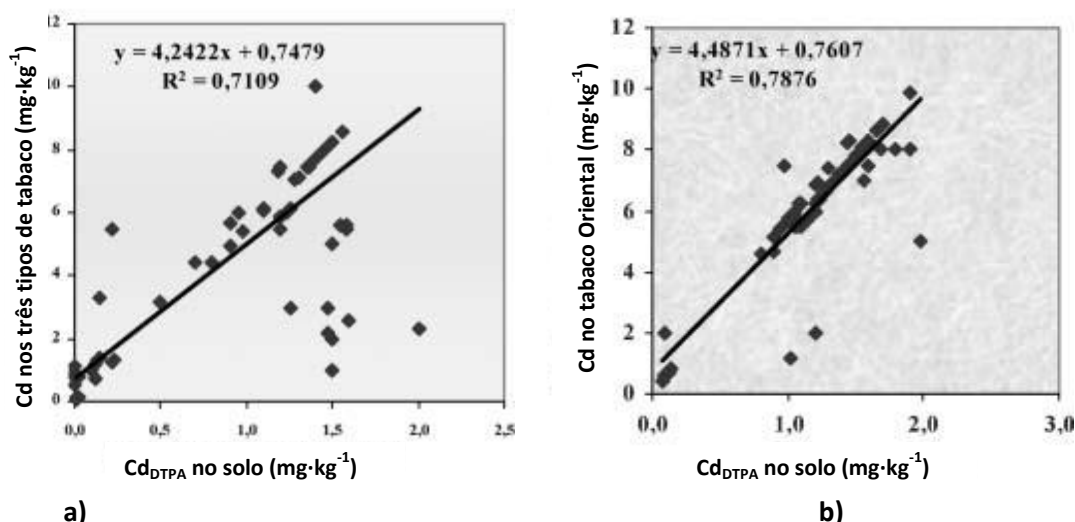


Figura 2.23 – Relação entre o $[\text{Cd}_{\text{DTPA}}]$ na camada superficial (0-30 cm) dos solos da região grega de Tessalónica e o teor de Cd nas folhas de tabaco neles cultivado ($n=750$): **a)** considerando os três tipos de tabaco - Burley (114 amostras), Virgínia (186) e Oriental (450); **b)** considerando apenas o tabaco Oriental (adaptado de Golía *et al.*, 2009b).

- O trigo, numa análise de impacto da aplicação de lamas de depuração aos solos agrícolas da região de Limousin, em França (Courbe *et al.*, 2002 cit. Baize, 2009a). Neste estudo, foi amostrada a camada arável de 36 solos agrícolas cultivados com trigo. Vinte e dois dos solos nunca tinham recebido lamas e os restantes tinham recebido quantidades variáveis. Oito dos locais tinham mesmo recebido lamas muito ricas em Cd, numa altura em que tal prática ainda era legalmente permitida. O teor de Cd do grão de trigo ultrapassava o máximo permitido por lei em alguns dos locais e estava muito bem relacionado com o $[\text{Cd}_{\text{DTPA}}]$ ($r^2=0,71$). Os autores indicam, ainda, que acima de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{DTPA}}$ existe uma elevada probabilidade de a concentração de Cd no grão de trigo ultrapassar o valor máximo de $0,11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (na MS), recomendado em França pelo CSHPF (Figura 2.24). Baize (2009a) salienta, no entanto, que estes casos de forte acumulação de Cd no solo pela aplicação de lamas não são hoje possíveis, face à atual legislação francesa relativa à valorização agrícola de lamas de depuração;
- A planta do chá, numa amostragem de solos e folhas realizada em 32 plantações de chá da maior província produtora desta cultura, na China (Zhang *et al.*, 2006). Os solos eram maioritariamente de reação ácida a muito ácida, textura média e teores muito baixos a médios de M.O. O $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ variava entre 0,03 e $1,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média $0,40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Estes autores compararam cinco extratantes: CaCl_2 0,01 M; Mehlich-1;

Mehlich-3; DTPA e NH_4OAc 1 M. O $[\text{Cd}_{\text{DTPA}}]$ variava entre 0,0016 e 0,200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média 0,045 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e o coeficiente de correlação obtido com o teor de Cd na folha completamente expandida (2 meses de idade) foi $r=0,936^{***}$, logo a seguir ao CaCl_2 0,01 M ($r=0,956^{***}$). Estes autores afirmam que o CaCl_2 0,01 M pode ser encarado como o melhor método para a avaliação da disponibilidade dos metais pesados Cd, Cu, Pb e Zn para esta cultura, mas que o DTPA e o NH_4OAc 1 M também são bons indicadores.

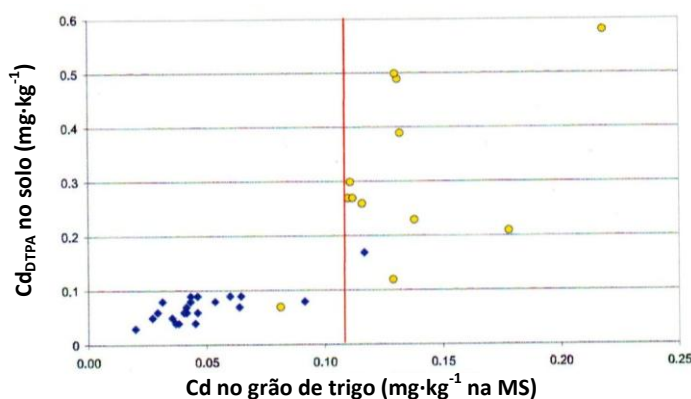


Figura 2.24 – Relação entre o $[\text{Cd}_{\text{DTPA}}]$, em 36 solos da região francesa de Limousin e o teor de Cd no grão de trigo neles cultivado. Na figura, os símbolos ♦ representam 22 solos que nunca receberam lamas de depuração e dois solos que receberam quantidades “baixas” de Cd no período de 10 anos antes da realização do estudo ($< 100 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ Cd); ● – quatro solos que receberam quantidades “moderadas” de Cd ($100\text{-}300 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ Cd) e oito solos aos quais foram aplicadas “quantidades elevadas” (cerca de $500\text{-}600 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ Cd); a linha vermelha representa o valor máximo recomendado pelo CSHPF para o [Cd] no grão de trigo ($0,11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na MS) (Baize, 2009a)

Referem-se alguns estudos em que o DTPA não se revelou um bom indicador, ou não foi o melhor indicador, do teor de Cd disponível para as culturas:

- Num ensaio em vaso, com 48 solos canadenses com contaminação antiga com Cd de diferentes origens ($[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ até $9,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e a cultura da beterraba (*Beta vulgaris* L.), Haq *et al.* (1980) compararam nove soluções extrativas do Cd, do Cu, do Ni e do Zn: extração aquosa (1:2 m/v); ácido acético 0,5 N; acetato de amónio 1 M a pH 7,0; HCl 0,6N + AlCl_3 0,05N; EDTA 0,01 M em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a pH 8,6; DTPA; NTA 0,025 M em citrato de sódio pH 6,0 e água-régia. O $[\text{Cd}_{\text{DTPA}}]$ variou entre 0,09 e $5,10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média de $0,66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). O coeficiente de determinação entre este teor e o teor de Cd na parte aérea da beterraba foi $r^2=0,35^{**}$, mas melhorou para $0,80^{**}$ com a inclusão do pH e da M.O na equação. Pelos resultados apresentados pelos autores, o teor de Cd_{ea} foi o que se mostrou melhor correlacionado com o Cd da beterraba ($r^2=0,56^{**}$), mas aqueles autores concluem que o melhor indicador do teor de Cd (e de Ni) na planta era o ácido acético 0,5 N, associado ao pH;
- Merry & Tiller (1991) procuraram avaliar os principais fatores (naturais e antrópicos) que influenciavam a distribuição do Cd e do Pb, numa região agrícola do Sul da Austrália. Colheram, assim, amostras de terra em 615 locais (516 dos quais com pastagens permanentes), águas superficiais, água da chuva e amostras de plantas. O

teor de Cd e Pb no solo foi extraído pelo EDTA 0,1 M a pH 6 e, na camada superficial (0-5 cm) dos solos de pastagens permanentes, também pelo DTPA. Nesses solos, o $[Cd_{DTPA}]$ variava entre 0,01 e 0,54 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd (média 0,13 $mg \cdot kg^{-1}$) ($n=516$). Em 102 desses locais, os referidos autores colheram amostras de trevo subterrâneo e da infestante erva-gorda [*Arctotheca calendulae* (L.) Levyns]. Observaram que a erva-gorda acumulava cinco vezes mais Cd que o trevo subterrâneo podendo, assim, ser uma fonte importante de Cd para o gado em pastoreio. Referem, ainda, que o teor de Cd do trevo subterrâneo não estava relacionado com o $[Cd_{DTPA}]$ nem com o $[Cd_{EDTA}]$. Já na erva-gorda, consideraram que o Cd estava bem relacionado com o Cd_{EDTA} ($r=0,458^{***}$) seguido do Cd_{DTPA} ($r=0,393^{***}$);

- Abreu *et al.* (1995), informam que o DTPA não foi eficaz para avaliar a disponibilidade do Cd, do Cr e do Pb para o trigo e o feijão, com base em ensaios em vaso com 31 solos não contaminados, representativos do Estado de S. Paulo, no Brasil. Aqueles autores estudaram e compararam este método com o de Mehlich-1 e Mehlich-3. Efetuaram a calagem dos solos, por forma a elevar o pH para a zona neutra. O $[Cd_{DTPA}]$ variava nestes solos entre 0,04 e 0,14 $mg \cdot kg^{-1}$ (média=mediana 0,07 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd), antes da calagem, tendo-se reduzido ligeiramente, após a calagem, para 0,02 a 0,12 $mg \cdot kg^{-1}$ (média 0,06 $mg \cdot kg^{-1}$). O coeficiente de correlação linear entre o $[Cd_{DTPA}]$ e o teor de Cd da parte aérea do trigo (colhido 35 dias após a sementeira) foi $r=-0,25ns$. Para o feijão, cultivado na sequência do trigo e colhida a parte aérea 30 dias após sementeira, o coeficiente de correlação foi $r=0,06ns$. Os autores sugerem que a falta de correlação significativa verificada poderá dever-se, em parte, ao estreito intervalo de variação de concentrações de metais pesados nos solos do ensaio. Os outros dois métodos também se comportaram de maneira semelhante, pelo que Abreu *et al.* concluem que os três métodos apresentam uma baixa capacidade para avaliar a disponibilidade do Cd, do Cr, do Ni e do Pb em amostras de solos não contaminados;
- Numa amostragem de 50 pares de amostras de solos agrícolas, do sudeste da Noruega, derivados de xisto rico em potássio e alumínio (*alum shale*) e respetivas culturas: cereais (36 amostras, sem especificar espécie), batata (6), couve (4) e couve-flor (4). Mellum *et al.* (1998) procuraram avaliar quais os teores de Cd, de Cu, de Zn, de Ni, de Mn e de Pb neste tipo de solos, utilizando o DTPA e o NH_4NO_3 1 M como indicadores do teor destes metais nas plantas. Os solos eram muito ácidos a pouco alcalinos e teores de M.O. baixos a muito altos. O $[Cd_{AR}]$ no solo era naturalmente alto, devido à rocha mãe (0,0 a 4,0 $mg \cdot kg^{-1}$, média 1,0 $mg \cdot kg^{-1}$, determinado por FAAS) e, nas culturas agrícolas, também era, em média, superior ao habitual (0,1 $mg \cdot kg^{-1}$ na MS). O $[Cd_{DTPA}]$ variou entre 0,03 e 1,76 $mg \cdot kg^{-1}$ (média 0,45 $mg \cdot kg^{-1}$). Os referidos autores afirmam que, neste estudo, o DTPA não se mostrou bem relacionado com a absorção pelas plantas e apresentam, apenas, a correlação obtida com o teor de Cd nos cereais ($r=0,265ns$). Pelo contrário, verificaram que o NH_4NO_3 podia ser considerado um bom indicador do teor de Cd, de Cu, de Mn, de Ni e de Zn nos cereais ($r=0,55^{***}$ para o Cd);

- Num ensaio em vaso, com 11 solos não contaminados ($[Cd_{tot}]$ variando entre 0,117 e 0,365 $mg \cdot kg^{-1}$) do sul da Austrália, com clima mediterrânico (Krishnamurti *et al.*, 2000). Estes autores compararam sete métodos de extração ($CaCl_2$ 0,01 e 0,05 M, Na_2EDTA , DTPA, NH_4NO_3 1 M, AAAC-EDTA e NH_4Cl 1 M), procurando avaliar qual o que melhor se relacionava com o teor de Cd no trigo duro, colhido às cinco semanas. Neste estudo, o Cd_{DTPA} variou entre 0,015 e 0,086 $mg \cdot kg^{-1}$ (média $0,046 \pm 0,022$ $mg \cdot kg^{-1}$). O coeficiente de determinação entre este parâmetro e o teor de Cd na parte aérea do trigo foi $r^2=0,67(ln)**$, ficando em 3.º lugar no conjunto dos sete extratantes ensaiados, atrás do NH_4Cl ($r^2=0,86(ln)***$) e do NH_4NO_3 1 M ($r^2=0,71(ln)***$);
- Num ensaio em vaso, com 15 solos não contaminados ($[Cd_{tot}]$ até 0,88 $mg \cdot kg^{-1}$), provenientes de várias regiões da China e a cultura da cevada, colhida às 6 semanas (Feng *et al.*, 2005). Estes autores compararam o $CaCl_2$ 0,01 M, DTPA, EDTA 0,04 M, $NaNO_3$ 0,1 M, bem como uma solução de ácidos orgânicos (acético, láctico, cítrico, málico e fórmico) nas proporções (molares) 4:2:1:1:1 com uma concentração 0,01 M, no seu conjunto, sendo o Cd determinado por ICP-MS. Os referidos autores não apresentam os resultados obtidos pelos vários métodos. No caso do Cd, o coeficiente de correlação com o teor da planta não foi significativo para todas as soluções, exceto para a solução de ácidos orgânicos;
- Num ensaio em vaso com feijoeiro, em 21 solos da Bélgica, com diferentes níveis de contaminação antiga ($[Cd_{tot}]$ até 41 $mg \cdot kg^{-1}$) (Meers *et al.*, 2007a,b). Estes autores compararam 12 extratantes: solução do solo obtida por lisímetros *Rhizon*, $NaNO_3$ 0,1 M, NH_4NO_3 1 M, NH_4OAc 1 M, $MgCl_2$ 1 M, $HOAc$ 0,11 M, HNO_3 0,5 M, HCl 0,1 M, DTPA, AAAC-EDTA e água-régia. A relação entre o Cd_{DTPA} e o Cd do feijoeiro (planta inteira colhida às 4 semanas) não foi significativa ($r=0,16ns$);
- Numa amostragem de 308 pares de solo (0-20cm) e grão de 2 cultivares de arroz, em vários arrozais tailandeses com solos bastante contaminados com Cd e Zn, devido a rega com águas contaminadas de minas, Simmons *et al.* (2008) verificaram que o Cd extraído do solo seco ao ar pelo DTPA não estava relacionado com o teor do elemento no grão de arroz ($r^2=0,165ns$). Os autores consideram, assim, que o DTPA não é um bom método para avaliar a disponibilidade do Cd e Zn para o arroz;
- Numa amostragem de solos e plantas de arroz (palha e grão) realizada em 53 locais, no sudeste da China, em solos contaminados com Pb e Zn, de origem mineira, e com $[Cd_{AR}]$ entre 0,11 e 1,49 $mg \cdot kg^{-1}$ (média 0,39 $mg \cdot kg^{-1}$) (Zhang *et al.*, 2010). Os solos tinham um $pH(H_2O)$ que variava entre 4,2 e 7,4 (média 5,9) e teores médios de M.O. (2,0-3,6 %), sendo de textura média (17-31 % de argila). Neste estudo, foram comparados seis extratantes: $CaCl_2$ 0,01 M; Mehlich-1; Mehlich-3; DTPA, NH_4OAc 1 M e EDTA 0,05 M. O $[Cd_{DTPA}]$ variava entre 0,021 e 0,31 $mg \cdot kg^{-1}$ (média 0,088 $mg \cdot kg^{-1}$). Na relação entre o teor de Cd na planta de arroz e o de Cd extraível do solo, verificou-se que o DTPA era o terceiro melhor extratante [$r=0,618**$ (grão) e $0,586**$ (palha)]. Aqueles autores afirmam que o NH_4OAc 1 M e o $CaCl_2$ 0,01 M podem ser

considerados os melhores métodos para a avaliação da disponibilidade dos metais pesados Cd, Cu, Pb e Zn para esta cultura.

Na Tabela 2.31 figuram os coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares entre o teor de Cd extraído pelo DTPA e o respetivo teor em diversas plantas, obtidas por alguns dos autores referidos. Indicam-se algumas das condições experimentais em que foram obtidas.

Tabela 2.31 – Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o $[Cd_{DTPA}]$ e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas

| Cultura ensaiada (Orgão analisado; idade da planta) ¹ | r^2 | n. ^o mét ² | Tipo de ensaio/ estudo | N. ^o de solos/ trat. | Conta- mina- ção ³ | Características dos solos | Cd_{tot} ou Cd_{AR} (mg·kg ⁻¹) | | Cd_{DTPA} (mg·kg ⁻¹) | | Autor(es) | País ⁴ |
|---|---|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--|--|---------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | int var. | m; med ⁴ | int var. | m; med ⁴ | | |
| Trigo (p.a.; 35 d) Feijoeiro (" ; ") | 0,06ns 0,00ns | 3 | Vasos | 31/31 | NC | pH-CaCl ₂ : 5,8-6,8 M.O.: 8-70 g·dm ³ | - | - | 0,040 a 0,140 mg/l | m=0,070 mg/l | Abreu <i>et al.</i> , 1995 | BR |
| Trigo (grão; maturação) | 0,71 | - | Amos- tragem | 36/36 | NC a PC | - | $Cd_{tot} < 2$ | - | < 0,60 | - | Baize, 2009a | FR |
| Cevada (p.a.; 6 sem.) | 0,20ns | 5 | Vasos | 15/15 | NC | pH-CaCl ₂ : 4,7-7,4 M.O.: 0,7-6,7% | Cd_{tot} 0,20-0,88 | m=0,38 | - | - | Feng <i>et al.</i> , 2005 | CN |
| Tabaco oriental (folhas terço inf, médio e sup) | Terços inf médio e sup, respetiva- mente: 0,62**, 0,56**, 0,53** | - | Amos- tragem | 260/260 | NC | - | Cd_{AR} 0,06-0,9 | m=0,5 | 0,0001 a 0,500 | m=0,100 | Golia <i>et al.</i> , 2007 | GR |
| Tabaco Burley (114 am), Virgínia (186) e Oriental (450) (folhas) | 0,71 (todos os tipos de tabaco) 0,79 (Oriental) | - | Amos- tragem | 750/750 | NC a PC | pH: 3,8-6,2 M.O.: 0,9-2,9% Argila: 9-63% | - | - | 0,0001 a 2,00 | m=0,383 | Golia <i>et al.</i> , 2009b | GR |
| Acelga (p.a.; 40 d) | 0,35**; 0,80** incl pH e MO | 8 | Vasos | 46/46 | C | pH: 5,2-7,9 M.O.: 1,4-17,0% | Cd_{AR} 0,50-9,25 | m=1,76 | 0,090 a 5,10 | m=0,660 | Haq <i>et al.</i> , 1980 | CA |
| Batateira (tubérc.) Alface (p.a.) Couve (p.a.) (maturação) | 0,76(log)*** *** (s/ precisar) *** (s/ precisar) | 4 | Cilindros 36 dm ³ | ? / 53 Nota 1 | MC | pH-CaCl ₂ : 3,9-7,3 M.O.: 4,1-39,3% | Cd_{tot} 0,5-139 | m=23,2 med=8,0 | 0,14 a 103 | m=9,26 med=3,76 | Jackson & Alloway, 1991b | UK |
| Trigo duro (p.a.; 5 sem.) | 0,64** | 7 | Vasos | 11/11 | NC | pH-H ₂ O: 4,9-8,4 M.O.: 0,6-4,1% | Cd_{tot} 0,12-0,37 | m=0,26; med=0,28 | 0,015 a 0,086 | m=0,047 | Krishnamurti <i>et al.</i> , 2000 | AU |

¹ p.a. = parte aérea; idade da planta à colheita expressa em dias (d), semanas (sem.) ou meses (m); ² n.^o de métodos em comparação; ³ Contaminação dos solos com Cd: NC- não contaminados; PC-pouco contaminados; C-contaminados; MC-Muito contaminados; ⁴ m = média; med = mediana; ⁵ País de proveniência dos solos estudados;

Nota 1: Autores não indicam n.^o solos, apenas n.^o tratamentos. Culturas cultivadas sucessivamente no mesmo solo;

(continua)

Tabela 2.31 – Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o $[Cd_{DTPA}]$ e o respectivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas (conclusão)

| Cultura ensaiada (Órgão analisado; idade da planta) ¹ | r^2 | n.º mét ² | Tipo de ensaio/ estudo | N.º de solos/ trat. | Conta- mina- ção ³ | Características dos solos | Cd _{tot} ou Cd _{AR} (mg·kg ⁻¹) | | Cd _{DTPA} (mg·kg ⁻¹) | | Autor(es) | País ⁴ |
|--|-----------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|--|--|---------------------|---|----------------------|----------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | int var. | m; med ⁴ | int var. | m; med ⁴ | | |
| Feijoeiro (p.a.; 4 sem.) | 0,16ns | 13 | Vasos | 21/21 | C | pH-H ₂ O: 3,6-8,2 M.O.: 0,9-12,8% | Cd _{AR} 0,2-41,4 | m=8,11; med=2,20 | - | - | Meers <i>et al.</i> , 2007a,b | BE |
| Cereais (grão; maturação) | 0,07ns | 2 | Amos- tragem | 36/36 | NC Nota 2 | pH-H ₂ O: 3,6-7,7 M.O.: 2,3-26,9% | Cd _{AR} 0-4,0 | m=1,0 | 0,030 a 1,76 | m=0,450 med=0,340 | Mellum <i>et al.</i> , 1998 | NO |
| Erva-gorda Trevo subterrâneo | 0,15*** ns | 2 | Amos- tragem | 516 e 102 Nota 3 | NC | - | - | - | 0,010 a 0,540 | m=0,130 med=0,100 | Merry & Tiller, 1991 | AU |
| Trigo duro (grão, maturação) | 0,45** | - | Amos- tragem | 3/124 | NC | pH-H ₂ O: 6,0-8,1 M.O.: 3,6-6,6% | - | - | 0,064 a 0,155 | m=0,109 med=0,112 | Norvell <i>et al.</i> , 2000 | USA |
| Arroz, 2cvs (grão, maturação) | 0,17ns | - | Amos- tragem | 308 / 308 | MC | - | Cd _{AR} 0,59-217 | m=26,2 | - Nota 4 | - | Simmons <i>et al.</i> , 2008 | TH |
| Planta do chá (folha c 2 m) | 0,88*** | 5 | Amos- tragem | 32/32 | NC | pH-H ₂ O: 3,4-6,6 M.O.: 6,3-34,7% | Cd _{AR} 0,03-1,09 | m=0,40 | 0,002 a 0,200 | m=0,045 | Zhang <i>et al.</i> , 2006 | CN |
| Arroz (grão-G e palha-P) | G:0,38** P: 0,34** | 6 | Amos- tragem | 53/53 | PC | pH-H ₂ O: 4,2-7,4 M.O.: 19,1-36,5% | Cd _{AR} 0,11-1,99 | m=0,39 | 0,021 a 0,310 | m=0,088 | Zhang <i>et al.</i> , 2010 | CN |

¹ p.a. = parte aérea; idade da planta à colheita expressa em dias (d), semanas (sem.) ou meses (m); ² n.º de métodos em comparação; ³ Contaminação dos solos com Cd: NC- não contaminados; PC-pouco contaminados; C-contaminados; MC-Muito contaminados; ⁴ m = média; med = mediana; ⁵ País de proveniência dos solos estudados;

Nota 2: Solos naturalmente mais ricos em Cd e outros elementos vestigiais; Características dos solos referentes a 50 pares de amostras solo : planta, das quais 36 são de cereais (autores não especificam espécie);

Nota 3: 516 amostras de solos de pastagem, para os quais se apresenta o Cd_{DTPA}. 102 pares amostras solo-planta (de cada espécie) com os quais se apresentam as correlações;

Nota 4: Autores não apresentam [Cd_{DTPA}]. Indicam que a análise foi feita na terra seca ao ar.

Procurámos obter intervalos de variação do $[Cd_{DTPA}]$ em solos considerados não contaminados:

- Nos Estados Unidos da América Elrashidi *et al.* (2003) apresentam os teores de Cd_{DTPA} em 50 solos não contaminados, com características muito variáveis, considerados como solos de referência e provenientes de 21 estados americanos. A determinação do cádmio foi feita por ICP-OES. Nos solos ácidos o $[Cd_{DTPA}]$ variava entre 0,01 e 0,13 $mg \cdot kg^{-1}$ com uma média de 0,07 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd. Nos solos alcalinos o $[Cd_{DTPA}]$ variava entre 0,01 e 0,11 $mg \cdot kg^{-1}$, com uma média de 0,08 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd.
- Na Bélgica Meers *et al.* (2007a) apresentam o $[Cd_{DTPA}]$ em 11 solos não contaminados, que os autores consideram como referência para os solos belgas, agrupando-os consoante o pH do solo (ver Tabela 2.32);

Tabela 2.32 – Teor de Cd_{DTPA} em 11 solos não contaminados da Bélgica (0-25 cm), agrupados consoante o respetivo pH (adaptado de Meers *et al.*, 2007a)

| Cd ext. DTPA ($mg \cdot kg^{-1}$) | | | |
|-------------------------------------|------|------------------|------|
| Solos com pH < 7 | | Solos com pH > 7 | |
| Média \pm s | Máx. | Média \pm s | Máx. |
| 0,18 \pm 0,15 | 0,44 | 0,21 \pm 0,13 | 0,46 |

- No Brasil foi feito um levantamento do teor de micronutrientes e metais pesados em solos agrícolas, com o objectivo de monitorizar as áreas que, ao longo dos anos, têm recebido fertilizantes, corretivos e outros produtos podendo conter elementos potencialmente poluentes (Abreu *et al.*, 2005). O DTPA foi o método utilizado na extração do Fe, do Mn, do Zn, do Cu, do Cd, do Cr, do Ni e do Pb, sendo a determinação feita por ICP. Devido aos elevados custos da colheita de amostras georeferenciadas em todo o País, foi tomada a opção de analisar 13.406 amostras de terra da camada arável (0-20 cm) de 21 estados brasileiros, enviadas ao laboratório de análise de solos do Instituto Agronômico de Campinas, para análise de rotina no âmbito da fertilidade, entre os anos de 1993 e 1999. Dessas amostras, 58,1 % eram do Estado de S. Paulo. Os resultados obtidos no levantamento para o Cd apresentam-se na Tabela 2.33, expressos em $mg \cdot l^{-1}$. Embora os autores separem S. Paulo dos restantes Estados, por razões de número de amostras, a distribuição estatística do $[Cd_{DTPA}]$ é semelhante nos dois grupos de solos agrícolas. Para comparação, os autores colocam também os resultados apresentados por Cancela (2002), obtidos numa amostragem de vários perfis de solo não cultivado do Estado de S. Paulo.

Muitas das amostras com um teor de Cd extraível superior a 0,08 $mg \cdot l^{-1}$ (máximo obtido por Cancela *et al.*, 2002, nos solos não cultivados) provinham de solos que haviam recebido quantidades elevadas de lamas de depuração. Esses casos correspondiam a 2,3 % das amostras. Segundo Abreu *et al.* (2005), este estudo revelou que no Brasil ainda é reduzido o impacto da utilização de adubos e corretivos veiculando Cd, Cr, Ni e Pb para o solo e que apenas em casos pontuais existirão nos solos agrícolas teores muito elevados destes elementos.

Tabela 2.33 – Estatística descritiva do teor de Cd_{DTPA} obtido em 13.406 amostras de terra da camada arável (0-20 cm) de solos agrícolas, no Brasil (Abreu *et al.*, 2005)

| | Cd_{DTPA} pH 7,3 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) | | |
|-------------------------------|--|----------------|----------------------|
| | Solos agrícolas (Abreu <i>et al.</i> , 2005) | | Solos não cultivados |
| | S. Paulo | Outros estados | (Cancela, 2002) |
| N.º amostras | 7802 | 5614 | - |
| Mínimo | 0,0 | 0,0 | 0,01 |
| Máximo | 3,4 | 1,31 | 0,08 |
| Média | 0,02 | 0,019 | 0,04 |
| Mediana | 0,01 | 0,01 | |
| Desvio padrão | 0,064 | 0,04 | |
| Percentil 25 | 0,01 | 0,01 | |
| Percentil 75 | 0,02 | 0,02 | 0,06 |
| intervalo a 95 % de confiança | 0,019-0,021 | 0,018-0,020 | |

Em fórmula:

O DTPA tem uma utilização bastante alargada na análise dos micronutrientes no solo, sendo concomitantemente empregue na análise de outros elementos vestigiais como o Cd. Segundo McLaughlin *et al.* (2000) é o agente complexante mais frequentemente utilizado, sendo recomendado como método de referência em algumas regiões ou países (nos EUA, Brasil, Itália, por exemplo). Tem a vantagem de ter passado a norma internacional (ISO 14870:2001).

EDTA (ácido etilenodiaminotetracético)

A utilização do EDTA (também designado de ácido edético), foi inicialmente proposta por Cheng e Bray (1953, cit Viro, 1955) para a análise de Cu no solo, não como extratante, mas com o objetivo de evitar interferências provocadas por outros elementos.

Foi o finlandês Viro que propôs, em 1955, a utilização do EDTA 0,05 M como solução extratante do Cu, do Zn e do Mo em amostras de terra.

Este extratante tem sido utilizado em várias concentrações (0,01 a 0,1 M), tamponado (ou não) a distintos valores de pH (4,6 a 9,0), com diferentes razões solo: solução, tempos de extração e de agitação (Soon & Abboud, 1993).

Nos anos 70, segundo McLaughlin *et al.* (2000), Clayton & Tiller (1979) fizeram um extenso trabalho de adaptação deste método para a análise de solos poluídos, na Austrália, mas o seu trabalho foi pouco divulgado. O trabalho experimental desenvolvido revelou que a atividade específica do Zn nos extratos de solo com EDTA era idêntica à atividade do Zn absorvido pelas plantas, num grupo alargado de solos (Tiller *et al.* 1972, cit. McLaughlin *et al.*, 2000). Considerando, ainda, que os extratantes ácidos, como o HCl 1 M e o ácido acético 0,5 M eram

negativamente afetados pelo poder tamponizante dos carbonatos nos solos calcáreos, aqueles autores propuseram o sal diamónio de EDTA 0,05 M como o extratante mais adequado para a avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos poluídos. Como no caso dos solos muito poluídos podia ocorrer a saturação do agente complexante pelos metais, Clayton e Tiller (1979, cit. McLaughlin *et al.*, 2000) sugeriram, nesses casos, aumentar a concentração do EDTA de 0,05 para 0,1 M.

Assim, na Austrália, o EDTA é geralmente usado na concentração 0,05 M (McLaughlin *et al.*, 1997; Oliver *et al.*, 1999; de Vries *et al.*, 2011) ou 0,1 M (Merry & Tiller, 1991; McLaughlin *et al.*, 1994a; Krishnamurti *et al.*, 2000), mas sempre tamponado a pH 6 e com um tempo de extração de 7 dias, período que se considera demasiado longo para as análises de rotina.

McLaren *et al.* (1984, cit. Lebourg *et al.*, 1996), estudando a disponibilidade do Cu e do Zn para a luzerna numa série de solos carenciados com estes micronutrientes, na Nova Zelândia, observaram que o Na₂-EDTA 0,04 M, ajustado a pH 6, estava bem relacionado com teor destes micronutrientes extraído pela cultura.

Relativamente ao Cd e também ao Cr, ao Ni, ao Pb e ao Zn, vários estudos evidenciaram uma boa correlação entre a fração metálica extraída do solo pelo EDTA e o teor destes elementos vestigiais nas plantas (Clayton & Tiller, 1979 e Haq & Miller, 1972 citados ambos por Ure *et al.*, 1993; Sanders & Adams, 1986, cit. Quevauviller *et al.*, 1998).

No Reino Unido, o *Ministry of Agriculture, Fisheries and Food* (MAFF) propõe aos laboratórios de análise de terras a determinação do Cd, do Cu, do Ni, do Pb e do Zn extraíveis do solo pelo EDTA 0,05 M a pH 7,0 (MAFF, 1986). Embora seja de 1986, esta é a edição mais recente do Manual RB427 do MAFF (*"The analysis of agricultural materials"*). Na Irlanda, McGrath (1996) afirma que o EDTA 0,05 M a pH 7,0 também é o extratante mais largamente utilizado na análise dos elementos vestigiais (pelo menos até àquele ano).

Segundo Ure *et al.* (1993), o EDTA apresenta várias vantagens: os resultados analíticos, quanto aos elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, são relativamente estáveis durante vários anos, apresentando um número reduzido de alterações, mesmo com temperaturas de armazenamento variando entre -20 até 40 °C. Acresce, ainda, que é um reagente simples de preparar e, extraíndo teores mais elevados dos vários metais, permite quantificá-los mais facilmente.

No relatório elaborado por Ure *et al.* (1993) o procedimento laboratorial usando o EDTA 0,05 M a pH 7,0 envolvia uma proporção solo: solução de 1:5 (que era também a proporção comumente seguida no Reino Unido e Irlanda). No entanto, nos trabalhos desenvolvidos no âmbito do programa SMTP, nomeadamente envolvendo a produção de solos de referência (CRM 483, 484 e 600) certificados quanto ao teor de Cd, de Cr, de Ni e de Pb extraídos com EDTA 0,05 M a pH 7,0, a proporção solo: solução aumentou para 1:10. A metodologia seguida, que alguns autores referem como "EDTA – método BCR" é descrita por Quevauviller *et al.* (1996a,b; 1998).

Na revisão bibliográfica efetuada para esta dissertação o “EDTA-método BCR” foi a metodologia mais frequentemente utilizada na análise do Cd por extração com EDTA, embora ainda se constate uma variação considerável nos procedimentos laboratoriais, nomeadamente quanto ao tipo de sal usado, concentração do EDTA, ao pH da solução e à proporção solo: solução, como se pode verificar na Tabela 2.34.

Em França, no âmbito do programa de monitorização “*Réseau de Mesure de la Qualité des Sols*”, iniciado em 2000 e coordenado pelo Gis Sol (*Groupeement d’Intérêt Scientifique Sol*), o EDTA 0,05 M foi o método adotado para a determinação do Cd, do Cu, do Cr, do Ni, do Pb e do Zn extraíveis (solução não tamponada do sal di-amónio, proporção 1:10 m/v) (Jolivet *et al.*, 2006). Os valores do $[Cd_{EDTA}]$ na camada superficial (0-30 cm) dos 2200 solos amostrados na primeira campanha de inventariação, decorrida entre 2000 e 2010, variaram entre $<0,05$ e $2,95 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média $0,16$ e mediana $0,10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{EDTA}$).

Também na Eslováquia, o EDTA 0,05 M não tamponado é um dos métodos adotados pela rede de monitorização dos solos daquele País (Kobza, 2002, 2005). Este autor refere que essa monitorização envolve (sem precisarem os anos) não só a colheita e análise de amostras de terra na camada superficial (0-10 cm) de 318 solos agrícolas e 112 florestais, como a amostragem das plantas neles cultivadas. Sem dar informações suficientes, Kobza (2005) apresenta os teores médios de Cd, Pb, Cr e Hg em 11 culturas e informa que o coeficiente de correlação obtido entre o $[Cd_{EDTA}]$ e o respetivo teor nas plantas foi $r = 0,77$, parecendo que nesta análise consideraram os dados das 11 culturas.

Tabela 2.34 – Metodologia seguida por diversos autores na extração do Cd e outros elementos vestigiais do solo com a solução de EDTA

| Extractante ¹ | EDTA | | S : E ² g : ml | Extração | | | | Centrifugação | | Filtração ⁵ | Determinação do Cd | Autor(es) | País ⁶ |
|--|-------|-------|------------------------------|-------------------|-------|------------------|------|---------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------|
| | M | pH | | Agit ³ | Tempo | rpm ⁴ | °C | min. | Velocidade | | | | |
| EDTA com (NH ₄) ₂ CO ₃ 1M | 0,01 | | 1 : 2 | - | 30min | - | - | não | - | PSC 2,5 µm | FAAS | Haq <i>et al.</i> , 1980 | CA |
| EDTA-Na ₂ | 0,025 | | 1:10 | - | 1 h | - | amb. | não | - | Membrana; 0,45 µm | GFAAS | Bergkvist <i>et al.</i> , 2003 | SE |
| EDTA-(NH ₄) ₂ | 0,025 | | 1:20 | hor | 1,5h | 140 | - | 5 | 1900 g | PBTC 4-7 µm | GFAAS | Ingwersen <i>et al.</i> , 2000 | DE |
| EDTA | 0,04 | 6 | 1:4 | - | 2 h | - | - | 10 | 10000 rpm | PSC 2,5 µm | GFAAS | Gray <i>et al.</i> , 1999 | NZ |
| EDTA-Na ₂ | 0,05 | 6 | 1:2,5 | - | 7 d | - | - | - | - | - | GFAAS | de Vries <i>et al.</i> , 2011 | AU |
| EDTA | 0,05 | 6 | 1:2,5 | - | 7 d | - | - | 20 | 4000 g | 0,45 µm | FAAS (com correção De) | McLaughlin <i>et al.</i> , 1997 | AU |
| EDTA | 0,05 | 6 | 1:2,5 | rot | 7 d | - | 20 | sim | - | PBTC 2,5 µm | FAAS | Oliver <i>et al.</i> , 1999 | AU |
| EDTA-(NH ₄) ₂ | 0,05 | 7 | 1:5 v:v | Nota 1 | 1 h | 275 | 20 | não | - | PSC 8 µm | AAS | MAFF, 1986 | UK |
| EDTA | 0,05 | 7 | 1:5 | rot | 1 h | - | 20 | não | - | PSC 2,5 µm | FAAS ou GFAAS consoante conc | McGrath, 1996 | IR |
| EDTA | 0,05 | 7 | 1:10 | - | 1 h | - | 20 | não | - | PSC | FAAS ou GFAAS consoante conc | Mench <i>et al.</i> , 1994 | FR |
| EDTA-Na ₂ | 0,05 | 7 | 1:5 | - | 1 h | 120 | - | não | - | PSC 2,5 µm | - | Soon & Abboud, 1993 | |
| EDTA | 0,05 | 7 | 1:10 | - | 2 h | - | 20 | sim | ultracen- trifugação | Membrana (PC) 0,4 µm | ICP-MS | Takeda <i>et al.</i> , 2006 | JP |
| EDTA | 0,05 | 7 e 9 | Nota2 | hor | 15min | 180 | - | sim | - | lavado c/ ácido | Colorimetria | Viro, 1955 | FI |
| EDTA-(NH ₄) ₂ | 0,05 | 7 | 1:5 | rot | 1 h | 30 | 20 | não | - | PSC 2,7 µm | GFAAS | Mench <i>et al.</i> , 1997 | FR |

¹ Apresenta-se o sal de EDTA utilizado, sempre que indicado pelos autores; ² Proporção solo: extratante; ³ Agitador: hor - horizontal; hor rec - horizontal recíproco; rot - rotativo; ⁴ Emprega-se genericamente a designação rpm (rotações por minuto) para designar o nº de ciclos de qualquer tipo de agitador; ⁵ Tipo de filtros e porosidade: PSC = Papel sem cinzas; PBTC = Papel com baixo teor em cinzas; PC = policarbonato; ⁶ País de proveniência dos solos estudados; Nota 1: O manual do MAFF (1986) refere "Griffin bottle shaker", que já não se fabrica; Nota 2: Extração de 15 g de terra por 3 vezes com 25 ml extratante

(continua)

Tabela 2.34 – Metodologia seguida por diversos autores na extração do Cd e outros elementos vestigiais do solo com a solução de EDTA (conclusão)

| Extratante ¹ | EDTA | | S : E ² g : ml | Extração | | | | Centrifugação | | Filtração ⁵ | Determinação do Cd | Autor(es) | País ⁶ |
|--------------------------------------|------|----|------------------------------|-------------------|-------|------------------|----|---------------|------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| | M | pH | | Agit ³ | Tempo | rpm ⁴ | °C | min. | Velocidade | | | | |
| EDTA-(NH ₄) ₂ | 0,05 | 7 | 1:10 | rot | 1 h | 30(±10) | 20 | não | - | PSC 2,7µm | GFAAS, FAAS, ICP-OES | Quevauviller <i>et al.</i> , 1997b,c | |
| EDTA-(NH ₄) ₂ | 0,05 | 7 | 1:10 | rot | 1 h | 30(±10) | 20 | 10 | 3000 g | Nota 3: PSC | GFAAS, FAAS, ICP-OES | Quevauviller <i>et al.</i> , 1998 | |
| EDTA-(NH ₄) ₂ | 0,05 | 7 | 1:5 | rot | 1 h | 30 | 20 | não | - | PSC 2,7µm | FAAS, ICP e GFAAS | Ure <i>et al.</i> , 1993 | |
| EDTA | 0,05 | | 1:10 | - | 1 h | - | - | - | - | - | ICP-MS (padrão interno: In) | Feng <i>et al.</i> , 2005 | CN |
| EDTA-Na ₂ | 0,05 | | 1:6 | - | 1 h | - | - | 10 | 400 g | PSC 3µm | FAAS | Jackson & Alloway, 1991a | UK |
| EDTA-Na ₂ | 0,05 | | - | - | - | - | - | - | - | - | FAAS | Jackson & Alloway, 1991b | UK |
| EDTA | 0,05 | | - | - | 1 h | - | - | - | - | - | - | Kobza, 2005 | SK |
| EDTA-Na ₂ | 0,05 | | 1:10 | - | 1 h | - | - | não | - | PSC 2,5µm | ICP-OES | Römkens <i>et al.</i> , 2009a,b | TW |
| EDTA-(NH ₄) ₂ | 0,05 | | 1:10 | hor rec | 1 h | - | - | não | - | PSC | FAAS | SappinDidier <i>et al.</i> , 1997 | FR |
| EDTA-Na ₂ | 0,05 | | 1:5 | - | 1 h | - | - | 30 | 6500 g | PSC 2,5µm | GFAAS | Zhang <i>et al.</i> , 2010 | CN |
| EDTA-Na ₂ | 0,10 | 6 | 1:2,5 | - | 7 d | - | - | - | - | - | - | Krishnamurti <i>et al.</i> , 2000 | AU |
| EDTA | 0,10 | 6 | 1:2,5 | - | 7 d | - | - | - | - | - | - | McLaughlin <i>et al.</i> , 1994 | AU |
| EDTA | 0,10 | 6 | - | - | 7 d | - | - | - | - | - | - | Merry & Tiller, 1991 | AU |

¹ Apresenta-se o sal de EDTA utilizado, sempre que indicado pelos autores; ² Proporção solo: extratante; ³ Agitador: hor - horizontal; hor rec - horizontal recíproco; rot - rotativo; ⁴ Emprega-se genericamente a designação rpm (rotações por minuto) para designar o nº de ciclos de qualquer tipo de agitador; ⁵ Tipo de filtros e porosidade: PSC = Papel sem cinzas; PBTC = Papel com baixo teor em cinzas; PC = policarbonato; ⁶ País de proveniência dos solos estudados; Nota 3: Em alternativa à centrifugação, PSC com porosidade 0,4 a 1,1 µm, com capacidade para reter partículas de 2,7 µm.

Referem-se de seguida, alguns estudos de comparação de métodos envolvendo o EDTA:

- Em 1992, Davies apresentou um estudo levado a cabo em 46 hortas, em duas regiões mineiras no Reino Unido, cujos solos apresentavam contaminação antiga com Pb, Zn, Cu e Cd. Procurou avaliar vários métodos de análise do teor daqueles elementos como indicadores do respetivo teor no rabanete (*Raphanus sativus* L). A colheita das amostras de terra para análise foi feita simultaneamente com as plantas, na fase final da cultura. Aqueles autores relacionaram o teor de Cd nas folhas e nos rabanetes com o teor extraído por EDTA 0,05 M a pH 7 (relacionando-o com a fração do metal ligada ao húmus), pelo ácido acético 5 % (fração adsorvida especificamente e não especificamente) e pelo HNO₃ concentrado (fração total). O [Cd_{tot}] atingia valores muito elevados, variando entre 0,1-62 mg·kg⁻¹ (mediana 2,4 mg·kg⁻¹). Também o Cd_{EDTA} variava entre 0,1-24 mg·kg⁻¹ (mediana 1,6 mg·kg⁻¹). Davies afirma que qualquer um dos três métodos seria um indicador razoável da acumulação de Cd, de Pb e de Zn pelo rabanete, mas não de Cu. No caso do Cd, a correlação estabelecida quer com o ácido acético [$r=0,771(\log)$], quer com o EDTA [$r=0,757(\log)$], quer ainda com o HNO₃ conc. [$r=0,703(\log)$], foi muito significativa ($p \leq 0,01$), não se tendo observado melhorias na relação pela inclusão de outras variáveis do solo, nomeadamente o pH. Dos três extratantes ensaiados, aquele autor selecionou o ácido acético 5 % uma vez que era o que melhor se relacionava com teor de Cd nos rabanetes cultivados em condições de campo;
- Ensaio em vaso com azevém e tabaco, utilizando um solo de textura limosa com contaminação antiga com Cd (18 mg·kg⁻¹ Cd_{AR}) pelas deposições atmosféricas provenientes de uma fundição, em França (Mench *et al.*, 1994). Estes autores avaliaram o efeito de diferentes corretivos imobilizantes da contaminação metálica neste solo corrigido para pH 7,8, através da extração com água, Ca(NO₃)₂ 0,05 M e EDTA 0,05 M a pH 7. Ao contrário dos outros dois extratantes, o EDTA não se mostrou significativamente relacionado com o teor de Cd do azevém ($r^2=0,09ns$), nem do tabaco ($r^2=0,07ns$ - planta inteira colhida às 4 semanas);
- Levantamento de amostras de terra e plantas de trigo em 16 solos do distrito de Yvonne, no centro de França, no âmbito do programa de investigação francês ASPITET levado a cabo pelo INRA (Mench *et al.*, 1997). O [Cd_{tot}] variava entre 0,14 a 3,5 mg·kg⁻¹, tendo sido ensaiados dois extratantes: Ca(NO₃)₂ 0,1 M e EDTA 0,05 M a pH 7. O teor de Cd no grão de trigo estava melhor relacionado com o [Cd_{Ca(NO₃)₂}] ($r=0,919^{**}$), mas o teor de Cd na parte aérea, colhida na fase do alongamento do caule, estava melhor relacionado com o [Cd_{EDTA}] ($r=0,883^{*}$);
- Num ensaio em vaso, envolvendo 10 solos não contaminados da Nova Zelândia ([Cd_{tot}] variando entre 0,07 e 1,34 mg·kg⁻¹), Gray *et al.* (1999) procuraram avaliar oito extratantes como indicadores do teor de Cd em nove culturas: cereais (milho, cevada, trigo), hortícolas (couve, cenouras, alface) e pastagens (azevém, trevo e luzerna). As soluções extratantes utilizadas foram: CaCl₂ 0,01 M e 0,05 M; Ca(NO₃)₂ 0,05 M; NH₄NO₃ 1 M; NH₄Cl 1 M; NH₄OAc 1 M (pH 7,0); EDTA 0,04 M (pH 6,0); AAAC-EDTA. Nos 10 solos, o [Cd_{EDTA}] variou entre 0,012 e 0,405 mg·kg⁻¹ (média 0,156 mg·kg⁻¹) e o coeficiente de determinação da relação entre este e o teor de Cd na parte aérea

das diferentes culturas (exceto na cenoura, onde se analisaram as raízes), variou entre $0,42^{*}(\log)$ e $0,90^{***}(\log)$. O $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M e o NH_4Cl 1 M foram os métodos que se revelaram como melhores indicadores do teor de Cd nas várias culturas. Aqueles autores consideram como mais adequadas na estimativa dos teores fitodisponíveis de Cd as soluções neutras ou não quelantes;

- Oliver *et al.* (1999), num estudo comparativo entre o EDTA 0,05 M a pH 6, CaCl_2 0,01 M e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M com o fim de avaliar qual dos três extratantes era melhor na avaliação do Cd disponível para o grão de trigo, envolvendo ensaios em vaso e colheita simultânea de amostras de cereal e terra em 31 solos não contaminados da Austrália, referem que o Cd_{EDTA} estava fracamente relacionado com o teor de Cd no grão de trigo, quer no ensaio em vaso, quer nos ensaios de campo. Aqueles autores não apresentam valores $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ nos solos ensaiados, nem do $[\text{Cd}_{\text{EDTA}}]$ nos ensaios de campo. No entanto, referem que, nos ensaios em vaso, o $[\text{Cd}_{\text{EDTA}}]$ variava pouco (0 a $0,25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).
- No Japão, Takeda *et al.* (2006) efetuaram um ensaio em vaso a fim de avaliar oito extratantes como indicadores do teor de 28 elementos em duas culturas: espinafre japonês (*Brassica rapa* L. var. *perviridis*) e trigo-sarraceno (*Fagopyrum esculentum* M.). Utilizaram para isso 16 solos não contaminados, com características já apresentadas ao abordar a extração aquosa, na p. 48. Os autores não apresentam os teores dos 28 elementos extraídos por cada método, apenas a % média de extração de cada método relativamente ao teor total de cada elemento, a partir da qual se deduz que o teor médio de Cd_{EDTA} era de cerca de $0,150 \pm 53 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Este método não estava relacionado com o teor de Cd nas duas culturas;
- Em Espanha, na província de Castellón, Peris *et al.* (2007) colheram, em 30 campos cultivados com hortícolas, amostras da camada superficial do solo (0-25 cm) e amostras de material vegetal (alface, beterraba e alcachofra). A colheita das amostras foi simultânea. Os solos eram todos de reação pouco alcalina a alcalina, com 10 a 60 % de carbonatos e valores muito variáveis de M.O. e C.E., que ia até $8,8 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$ no extrato de saturação. Analisaram o teor extraível de Cd, de Co, de Cr, de Cu, de Fe, de Mn, de Ni, de Pb e de Zn por EDTA (não apresentam mais detalhes quanto a este método, mas supomos que se referem ao EDTA 0,05 M a pH 7, utilizado noutros trabalhos dos mesmos autores). Agruparam os resultados de acordo com o tipo de cultura: culturas de folha (alface e beterraba) e culturas de inflorescência (alcachofra). Não apresentam o intervalo de variação dos teores total e extraível de Cd mas, pelos valores das média e do respetivo desvio padrão, verifica-se que são solos não contaminados ou pouco contaminados com Cd: $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ $0,358 \pm 0,221 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nos solos com hortícolas de folha e $0,352 \pm 0,154 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nos solos com alcachofra. Também os valores observados, relativos ao Cd_{EDTA} eram baixos e com pequena variação (média \pm s: $0,100 \pm 0,032 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nos solos com hortícolas de folha e $0,112 \pm 0,042 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nos solos com alcachofra). Estes autores não encontraram correlações significativas entre os teores metais pesados extraídos pelo EDTA no solo e o respetivo teor nas plantas ($r=0,183\text{ns}$ nas hortícolas de folha e $r=-0,113\text{ns}$ na

alcachofra), pelo que não o recomendam como extratante para aquelas culturas e região;

- No sudeste da China, Zhang *et al.* (2010) procuraram avaliar seis extratantes enquanto indicadores da disponibilidade de Cd para o arroz, em solos contaminados com Pb e Zn, de origem mineira, e com $[Cd_{AR}]$ entre 0,11 e 1,49 $mg \cdot kg^{-1}$ (média 0,39 $mg \cdot kg^{-1}$). Efetuaram, assim, uma amostragem de solos e plantas de arroz (palha e grão) em 53 arrozais e analisaram o solo com os seguintes extratantes: $CaCl_2$ 0,01 M, Mehlich-1; Mehlich-3; DTPA-TEA, NH_4OAc 1 M e EDTA 0,05 M. O $[Cd_{EDTA}]$ variou entre 0,031 e 0,770 $mg \cdot kg^{-1}$ (média 0,150 $mg \cdot kg^{-1}$) e ficou em penúltimo lugar como indicador da disponibilidade do Cd para o arroz ($r=0,363^{**}$, no grão, e 0,426^{**}, na palha);

Na Tabela 2.35 resumem-se os coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares estabelecidas entre o $[Cd_{EDTA}]$ e o respetivo teor em diversas plantas, obtidas em alguns estudos de comparação de métodos. Indicam-se, também, algumas das condições experimentais em que foram obtidas.

Em súmula:

Para este extratante observa-se uma grande variabilidade de procedimentos laboratoriais, o que torna difícil a comparação dos resultados experimentais. A metodologia "EDTA-método BCR" (EDTA 0,05 M a pH 7) foi a mais frequentemente utilizada nos trabalhos consultados. A utilização deste método beneficia da vantagem de se poderem empregar solos certificados, desenvolvidos para o controlo de qualidade dessa análise.

Embora adotado para a análise de elementos vestigiais nos inventários ao solo feitos em alguns países (França, Eslováquia) ou simplesmente recomendado para a análise desses elementos no solo (Reino Unido), na pesquisa bibliográfica efetuada para esta dissertação este extratante não se revelou como bom indicador do teor de Cd nas plantas, quando comparado com outros extratantes.

Tabela 2.35 – Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o $[Cd_{EDTA}]$ e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas

| Cultura ensaiada (Órgão analisado; idade da planta) ¹ | r^2 | EDTA | | | n.º mét ² | Tipo de ensaio/ estudo | N.º de solos/ trat. | Conta- mina- ção ³ | Características dos solos | Cd (tot, AR ou HNO ₃) | | Cd _{EDTA} (mg·kg ⁻¹) | | Autor(es) | País ⁵ |
|--|-------------------------------|------|----|---|-------------------------|------------------------------|---------------------------|---|---|-------------------------------------|---|---|----------------------|------------------------------------|-------------------|
| | | M | pH | | | | | | | Int. var. (mg·kg ⁻¹) | m; med ⁴ (mg·kg ⁻¹) | Int. var. | m; med ⁴ | | |
| Milho (p.a.; 4 m) | 0,61(log)** | | | | | | | | | | | | | | |
| Cevada (p.a.; 4 m) | 0,72(log)*** | | | | | | | | | | | | | | |
| Trigo (p.a.; 4 m) | 0,43(log)* | | | | | | | | | | | | | | |
| Couve (p.a.; 3 m) | 0,42(log)* | | | | | | | | | | | | | | |
| Alface (p.a.; 3 m) | 0,61(log)** | 0,04 | 6 | 8 | Vasos | 10/10 | NC | pH-H ₂ O: 4,8-6,1 M.O.: 4,1-22,4% | Cd _{tot} 0,03-1,34 | m=0,36 med=0,19 | | 0,012 a 0,405 | m=0,156 | Gray <i>et al.</i> , 1999 | NZ |
| Cenoura (raíz; 3 m) | 0,60(log)** | | | | | | | | | | | | | | |
| Azevém (p.a.; 2,5 m) | 0,90(log)*** | | | | | | | | | | | | | | |
| Trevo (p.a.; 3 m) | 0,52(log)* | | | | | | | | | | | | | | |
| Luzerna (p.a.; 3 m) | 0,43(log)* | | | | | | | | | | | | | | |
| Batateira (tubérculos) | ns (s/ indicar valor) | 0,05 | 6 | 4 | Amos- tragem | 50/50 | NC | pH-H ₂ O: 4,4-8,7 M.O.: 0,5-7,2% | Cd _{AR} 0,01-0,17 | m=0,08 med=0,07 | | <0,010 a 0,170 | m=0,070 med=0,060 | McLaughlin <i>et al.</i> , 1997 | AU |
| Trigo cv Eagle e Egret (grão) | Eagle: ns Egret: ns | 0,05 | 6 | 3 | Amos- tragem | 17/31 Nota 1 | NC | pH-CaCl ₂ : 5,4-7,8 M.O.: 1,0-17,4% | - | - | | 0 a 0,250 | - | Oliver <i>et al.</i> , 1999 | AU |
| Espinafre japonês Trigo sarraceno (p.a.; 21d) | 0,02ns 0,07ns | 0,05 | 7 | 8 | Câmara climatiz | 16/16 | NC | pH-H ₂ O: 4,8-6,0 M.O.: 0,03-15% | Cd _{tot} 0,07-0,70 | m=0,44; med=0,42 | | - | m=0,150 Nota 2 | Takeda <i>et al.</i> , 2006 | JP |
| Trigo (p.a. alongam caule grão) | 0,78* (p.a.) 0,18ns (grão) | 0,05 | 7 | 2 | Amos- tragem | 16/16 | NC | pH-H ₂ O: 5,7-8,2 M.O.: 1,8-3,6% | Cd _{tot} 0,14-3,5 Nota 3 | m=0,80; med=0,44 | | < 2,70 | - | Mench <i>et al.</i> , 1997 | FR |
| Cevada (p.a.; 6 sem.) | 0,00ns | 0,05 | | 5 | Vasos | 15/15 | NC | pH-CaCl ₂ : 4,7-7,4 M.O.: 0,7-6,7% | Cd _{tot} 0,20-0,88 | m=0,38 | | - | - | Feng <i>et al.</i> , 2005 | CN |

¹ p.a. = parte aérea; idade da planta à colheita expressa em dias (d), semanas (sem.) ou meses (m); ² n.º de métodos em comparação; ³ Contaminação dos solos com Cd: NC-não contaminados; PC-pouco contaminados; C-contaminados; MC-muito contaminados; ⁴ m = média; med = mediana; ⁵ País de proveniência dos solos estudados;
Nota 1: Amostragem feita em 2 anos (14 solos no ano 1 e 17 no ano 2, repetindo 12 dos locais e amostrando 2cv em cada local; Nota 2: Valor deduzido da relação [média Cd-tot] x [Cd-EDTA]/[Cd-tot]; Nota 3: Teor mais elevado de Cd de origem geogénica.

(continua)

Tabela 2.35 – Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o $[Cd_{EDTA}]$ e o respectivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas (conclusão)

| Cultura ensaiada (Órgão analisado; idade da planta) ¹ | r^2 | EDTA | | n. ^o mét ² | Tipo de ensaio/ estudo | N. ^o de solos/ trat. | Conta- -mina- ção ³ | Características dos solos | Cd (tot, AR ou HNO ₃) | | Cd _{EDTA} (mg·kg ⁻¹) | | Autor(es) | País ⁵ |
|--|------------------------|------|----|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|---|---|----------------------|-----------------------------------|-------------------|
| | | M | pH | | | | | | Int. var. (mg·kg ⁻¹) | m; med ⁴ (mg·kg ⁻¹) | Int. var. | m; med ⁴ | | |
| Alface | 0,42(log)*** | | | | Cilindros | 20/40 | MC | pH-CaCl ₂ : 3,9-7,3 | Cd _{HNO₃ conc} | m=18,9 | 0,120 a | m=14,98 | Jackson & Alloway, 1991a | UK |
| Couve (p.a.; maturação) | 0,47(log)*** | 0,05 | | 3 | 36 dm ³ | | | M.O.: 4,1-39,3% | 0,5-159 | med=7,6 | 108 | med=3,92 | | |
| Batateira (tubérc.) | (log)*** nas | | | | Cilindros | ? / 53 | MC | pH-CaCl ₂ : 3,9-7,3 | Cd _{tot} | m=23,2 | 0,12 a | m=15,0 | Jackson & Alloway, 1991b | UK |
| Alface (p.a.) | três culturas | 0,05 | | 4 | 36 dm ³ | Nota 4 | | M.O.: 4,1-39,3% | 0,5-139 | med=8,0 | 108 | med=3,92 | | |
| Couve (p.a.) (maturação) | (s/precisar) | | | | | | | | | | | | | |
| Várias (Nota 5) | 0,59 | 0,05 | | - | Amostragem | 429 | NC a C | - | Cd _{tot} 0,05-9,05 | m=0,285 | 0,010 a 3,60 | m=0,088 | Kobza, 2005 | SK |
| Arroz (grão-G e palha-P) | G: 0,13** P: 0,18** | 0,05 | | 6 | Amostragem | 53/53 | PC | pH-H ₂ O: 4,2-7,4 M.O.: 19,1-36,5% | Cd _{AR} 0,11-1,99 | m=0,39 | 0,031 a 0,370 | m=0,150 | Zhang <i>et al.</i> , 2010 | CN |
| Trigo duro (p.a.; 5 sem.) | 0,43* | 0,10 | 6 | 7 | Vasos | 11/11 | NC | pH-H ₂ O: 4,9-8,4 M.O.: 0,6-4,1% | Cd _{tot} 0,12-0,37 | m=0,26; med=0,28 | 0,024 a 0,171 | m=0,102 | Krishnamurti <i>et al.</i> , 2000 | AU |
| Batateira (tubérculos) | 0,04ns | 0,10 | 6 | - | - | 89 | NC | pH-H ₂ O: 4,4-8,7 Ctot: 0,3-5,0% | - | - | <0,010 a 0,190 | m=0,070 med=0,071 | McLaughlin <i>et al.</i> , 1994b | AU |
| Erva-gorda | 0,21*** | | | | Amostragem | 516 e | NC | | | | | | Merry & Tiller, 1991 | AU |
| Trevo subterrâneo | ns | 0,10 | 6 | 2 | | 102 Nota 6 | | | - | - | 0,010 a 0,730 | m=0,180 med=0,160 | | |

Nota 4: Autores não indicam n.^o solos, apenas n.^o tratamentos; Culturas cultivadas sucessivamente no mesmo solo; Nota 5: Erva para pasto, feno, trevo, luzerna, milho silagem, milho grão, ervilha, aveia, centeio, cevada e trigo. Análise de regressão apresentada para o conjunto das 11 culturas; Nota 6: 516 amostras de solos de pastagem, para os quais se apresenta o $[Cd_{EDTA}]$. 102 pares amostras solo-planta (de cada espécie) com os quais se apresentam as relações

AAAc-EDTA

Em 1971, Lakanen & Erviö propuseram um método utilizando como extratante uma solução de acetato de amônio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e Na₂EDTA 0,02 M, ajustada a pH 4,65, solução vulgarmente designada de AAAc-EDTA e, o método, por método de Lakanen.

Aqueles autores consideraram que os elementos extraídos desta forma representavam um reservatório lábil³⁹ potencialmente disponível para as plantas ou com mobilidade para as águas subterrâneas ou superficiais (Blaser & Zimmermann, 1993; Mäkelä-Kurtto *et al.*, 2007).

A solução extratante atua em reações de troca catiónica, por ação do ião NH₄⁺. O EDTA permite, por complexação, extrair os elementos vestigiais presentes em formas pouco solúveis. A solução extratante atua, também, como um ácido, pois contém ácido acético como elemento tamponante, o que leva a alguma dissolução do calcário ativo nos solos em que este está presente (Blaser & Zimmermann, 1993). Assim, segundo estes autores, a quantidade extraída de cada elemento contém a quase totalidade da fração de troca, da fração complexada com a M.O., bem como uma proporção desconhecida da fração associada aos óxidos e hidróxidos.

O efeito acidificante desta solução extratante, contribuindo para a dissolução parcial das frações mais finas do calcário eventualmente presente, pode ser desprezado, no caso dos elementos vestigiais, dado o teor geralmente baixo destes elementos naquele tipo de rocha (Blaser & Zimmermann, 1993).

Embora não tenha tido uma utilização muito difundida, foi o extratante utilizado em três estudos feitos à escala mundial nas décadas de 70 e 80, financiados pela FAO e pelo governo finlandês:

- O primeiro, em 1974, procurou obter dados comparáveis quanto ao teor de micronutrientes em solos e em plantas de diferentes países, uma vez que a multiplicidade de métodos utilizados por diferentes autores nos diversos países tornava muito difícil a comparação de dados (Sillanpää, 1982). Este estudo bastante abrangente, o primeiro à escala global, envolveu cientistas de 30 países de todo o mundo e a colheita de amostras de terra e material vegetal em mais de 3600 locais. A utilização do mesmo extratante (AAAc-EDTA), feita no mesmo laboratório, permitiu a desejada obtenção de resultados comparáveis;
- O segundo projeto teve o objetivo de quantificar o efeito dos vários micronutrientes na produção de algumas das principais culturas agrícolas e forrageiras. Envolveu ensaios de campo em 15 países e permitiu evidenciar a existência de deficiências de alguns micronutrientes, a mais generalizada das quais era a de Zn (Sillanpää, 1990);

³⁹ Reservatório lábil (*Labile pool*) – Soma da fração do elemento que está presente na solução do solo com a fração desse elemento facilmente solubilizada ou trocada quando o solo é colocado em equilíbrio com uma solução salina (Glossário da SSSA (<https://www.soils.org/publications/soils-glossary#>))

- O terceiro projeto envolveu os elementos vestigiais Cd, Pb, Co e Se (Sillanpää & Jansson, 1992) e procurou avaliar o teor destes elementos quer nos solos recolhidos nos projetos anteriores, quer no trigo e no milho obtidos nos ensaios de campo acima referidos. As plantas de trigo foram amostradas, colhendo a metade superior da parte aérea, a meio do afilamento (correspondendo a 35 a 40 dias após a sementeira no caso do trigo de primavera). Já na amostragem do milho, foram colhidas as duas folhas superiores completamente expandidas aos 35 a 40 dias após a sementeira. Num conjunto de 3615 amostras de 30 países o $[Cd_{AAAC-EDTA}]$ variou entre 0,01 e 1,24 $mg \cdot l^{-1}$ (mediana 0,08). O coeficiente de correlação obtido entre o $[Cd_{AAAC-EDTA}]$ e o de Cd nas plantas de trigo e de milho e foi altamente significativo ($p \leq 0,001$): $r = 0,345(\log)$ e $r = 0,609(\log)$, respetivamente.

Em três estudos de comparação de métodos de análise, já referidos anteriormente, o AAAC-EDTA não se revelou um bom indicador do teor de Cd absorvido pelas culturas. Assim:

- Num ensaio em vaso, envolvendo 10 solos não contaminados da Nova Zelândia (Cd_{tot} variando entre 0,07-1,34 $mg \cdot kg^{-1}$), Gray *et al.* (1999) procuraram avaliar oito extratantes como indicadores do teor de Cd em nove culturas: cereais (milho, cevada, trigo), hortícolas (couve, cenouras, alface) e pastagens (azevém, trevo e luzerna). Nos 10 solos o $[Cd_{AAAC-EDTA}]$ variou entre 0,009 e 0,590 $mg \cdot kg^{-1}$ (média 0,174) e o coeficiente de determinação da relação entre este e o teor de Cd na parte aérea das diferentes culturas (exceto cenoura, onde se analisaram as raízes), variou entre 0,51*(log) e 0,85***(log). Os referidos autores consideraram, como mais adequadas na estimação dos teores fitodisponíveis de Cd, as soluções neutras ou não quelantes;
- Num ensaio em vasos com 11 solos não contaminados ($[Cd_{tot}]$ variando entre 0,117 e 0,365 $mg \cdot kg^{-1}$) do sul da Austrália, região de clima mediterrânico (Krishnamurti *et al.*, 2000). Estes autores compararam sete métodos de extração. Neste estudo, o $[Cd_{AAAC-EDTA}]$ variou entre 19 e 101 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (média 63 $\mu g \cdot kg^{-1}$) e não se encontrava relacionado com o teor de Cd do trigo duro ($r^2 = 0,08$);
- Ensaios em vaso com feijoeiro, em 21 solos da Bélgica, com diferentes níveis de contaminação antiga ($[Cd_{tot}]$ até 41 $mg \cdot kg^{-1}$) (Meers *et al.*, 2007b). Estes autores avaliaram 12 métodos de extração. O coeficiente de correlação entre o $[Cd_{AAAC-EDTA}]$ e o teor de Cd no feijoeiro (planta inteira colhida às 4 semanas) foi $r = 0,09ns$.

O AAAC-EDTA também não se mostrou bem relacionado com o teor de Cd absorvido:

- Pela alface, num ensaio em vaso realizado com oito solos húngaros, de reação ácida a neutra, apresentando contaminação variável de Cd (Cd "pseudototal" 0,23 a 3,88 $mg \cdot kg^{-1}$; mediana 0,57 $mg \cdot kg^{-1}$) (Lehoczky *et al.*, 2000). O $[Cd_{AAAC-EDTA}]$ variava entre 0,07 e 2,57 $mg \cdot kg^{-1}$ (média = 0,89 $mg \cdot kg^{-1}$) e o coeficiente de correlação obtido foi $r = 0,149ns$;
- Pela cevada, num ensaio em vaso realizado com 4 solos húngaros de características muito diferentes, aos quais foram adicionados cinco níveis de uma lama de depuração contaminada com Cd e Cr (Filep *et al.*, 2009). O $[Cd_{tot}]$ variou entre 0,07 e 1,06 $mg \cdot kg^{-1}$, após a adição de lamas. O $[Cd_{AAAC-EDTA}]$ variou entre 0,03-0,51 $mg \cdot kg^{-1}$

(média $0,25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e não se revelou bom indicador do teor de Cd no grão da cevada, ao contrário do NH_4NO_3 1 M;

No âmbito do programa SMTP da Comissão Europeia, atrás referido, encarou-se a hipótese de estudar o AAAC-EDTA como extratante, a par do EDTA e do DTPA. No entanto, Quevauviller *et al.* (1996a) referem que essa hipótese não foi considerada por existirem evidências de que o AAAC-EDTA a pH 5,5 poderia precipitar o Cr, o Pb e o Zn, tal como foi observado por Raisanen *et al.* (1992) em sedimentos poluídos. Para além disso, aqueles autores consideraram que a vantagem de adicionar ao EDTA o acetato de amónio em meio ácido não compensava o acréscimo de complexidade do procedimento laboratorial.

No entanto, na Finlândia, continua a ser o extratante utilizado nos solos aráveis para a avaliação da fitodisponibilidade dos micronutrientes e dos elementos vestigiais ou da sua potencial lixiviação (Hatakka *et al.*, 2007).

Também em Itália, o AAAC-EDTA está normalizado para a análise, nos solos ácidos, não só dos micronutrientes Zn e Cu como também do Cd, do Ni e do Pb (D.M., 1999, 2002)⁴⁰.

Na Hungria, é o método adotado para a análise de vários elementos potencialmente poluentes, no âmbito do Sistema de monitorização e informação sobre a conservação do solo (TIM) daquele país (Lehoczky *et al.*, 2000), sendo o método utilizado por estes e outros autores húngaros para a análise do teor disponível de Cd (Szalai *et al.*, 2002; Osztóics *et al.*, 2005; Filep *et al.*, 2009).

Em Portugal, o AAAC-EDTA tem sido utilizado no Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva para a análise dos micronutrientes Fe, Mn, Zn e Cu. Foi também empregue, como indicador da fitodisponibilidade do Pb, do Cu e do Zn, em estudos de avaliação de resíduos orgânicos ou alcalinizantes como agentes imobilizantes daqueles metais em solos com contaminação de origem mineira (Alvarenga *et al.*, 2004; 2008a; 2008b; 2008c; 2009). Na pesquisa efetuada para esta dissertação, apenas se encontrou um trabalho feito no nosso país com o AAAC-EDTA para a análise do Cd (Alvarenga *et al.*, 2008d). Estes autores utilizaram-no para caracterizar a fração “mobilizável” do Cd, do Cr, do Cu, do Ni, do Pb e do Zn, na avaliação de alguns biotestes como indicadores de ecotoxicidade. No solo ácido da área mineira de Aljustrel, considerado neste estudo, aqueles autores verificaram que, apesar do teor relativamente elevado de Cd_{AR} ($2,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), a fração biodisponível, medida pelo $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ ($0,202 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e pelo $[\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}]$ ($0,17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), era muito pequena. Numa análise crítica a estes resultados, permitimo-nos discordar desta afirmação, uma vez que se tratam de valores elevados, especialmente os do $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$, sendo também pouco comum o facto de o CaCl_2 ter levado a teores mais elevados de Cd que o AAAC-EDTA.

⁴⁰ Metodo XII.2 – Indice di disponibilita di cadmio, nichel, piombo, rame e zinco in suoli acidi (Decreto Ministeriale del 13 settembre 1999 retificado pelo Decreto Ministeriale del 25 marzo 2002).

Na Tabela 2.36 apresenta-se sumariamente a metodologia seguida nos diversos trabalhos consultados, utilizando esta solução.

A expressão dos resultados em $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ permite eliminar as diferenças da densidade aparente (Dap) entre os vários solos (Sillanpää & Jansson, 1992) sendo essa, geralmente, a forma de expressão utilizada na análise de terras aráveis na Finlândia (Viljavuuspälvu, 2008).

Na Tabela 2.37 apresentam-se os coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares estabelecidas entre o $[\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}]$ e o respetivo teor em diversas plantas, obtidas por alguns dos autores referidos. Indicam-se algumas das condições experimentais em que foram obtidas.

Procurámos, na bibliografia disponível, obter informação relativa aos intervalos de variação do $\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}$ em solos considerados não contaminados.

O levantamento à escala mundial levado a cabo por Sillanpää & Jansson (1992), atrás referido, embora já realizado há bastantes anos destaca-se pela abrangência que teve e pela maior comparabilidade dos dados dos diferentes países, resultante da análise conjunta das amostras no mesmo laboratório. O $[\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}]$ obtido nos solos dos vários países participantes encontram-se na Tabela 2.38. Os autores chamaram a atenção para o facto de a colheita dos pares de amostras de solo e plantas de milho ou trigo ter implicado que nalguns países apenas se amostraram as regiões onde estas culturas eram climaticamente possíveis.

Tabela 2.36 – Metodologia seguida por diversos autores na extração do Cd e de outros elementos vestigiais do solo com a solução de AAAC-EDTA

| pH da solução | S : E ¹ g : ml | Extração | | | | Centrifugação | | Filtração ⁴ | Acidificação | Determinação do Cd | Autor(es) | País ⁵ |
|---------------|------------------------------|-------------------|-------|------------------|------|---------------|------------|------------------------|------------------|--|--|-------------------|
| | | Agit ² | Tempo | rpm ³ | °C | min. | Velocidade | | | | | |
| 4,65 | 20 : 100 | hor osc | 30min | | - | 5 | 5000 rpm | Não filtrado | não | FAAS ou GFAAS Nota 1 | D.M., 1999, 2002 - Mét. XII.2 | IT |
| 4,65 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | GFAAS | Egli <i>et al.</i> , 2010 | IT |
| 4,65 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | ICP-AES | Filep <i>et al.</i> , 2009 | HU |
| 4,65 | 1 : 10 | | 1 h | | | 10 | 10000rpm | PSC 2,5 µm | - | GFAAS | Gray <i>et al.</i> , 1999 | NZ |
| 4,65 | 25ml:250 | - | 1 h | - | - | - | - | - | - | GFAAS | Hatakka <i>et al.</i> , 2007 | FI |
| 4,65 | 1 : 10 | - | 1 h | - | - | - | - | - | - | - | Kewai <i>et al.</i> , 1997 | EE |
| 4,65 | 1 : 10 | - | 1 h | - | - | - | - | - | - | - | Krishnamurti <i>et al.</i> , 2000 | AU |
| 4,65 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | Lehoczky <i>et al.</i> , 2000 | HU |
| 4,65 | 25ml:250 | rot | 1 h | 27 | | não | | PSC 2,5 µm | não | ICP-AES | Mäkelä-Kurtto <i>et al.</i> , 2006 Nota 2 | FI |
| 4,65 | 1 : 5 | | 30min | - | - | - | - | PSC | HNO ₃ | ICP-OES (>10µg·l ⁻¹) GFAAS (<10µg·l ⁻¹) | Meers <i>et al.</i> , 2007a,b | BE |
| 4,65 | 2 : 20 | orbit | 30min | 180 | | não | | PSC 2,5 µm | não | Cd não analisado | Método em uso no LQARS | PT |
| 4,65 | 20 : 100 | hor | 30min | 120 | - | 5 | 5000 rpm | Não filtrado | não | ICP-AES | Pinamonti <i>et al.</i> , 1999 | IT |
| 4,65 | 25ml:250 | rot | 1 h | 27 | | não | | PSC 2,5 µm | não | FAAS | Sillanpää & Jansson, 1992 | FI |
| 4,70 | 1 : 10 | hor | 2 h | - | amb. | 10 | 3000 g | - | - | - | Alvarenga <i>et al.</i> , 2008a | PT |
| 4,80 | 3 : 30 | hor | 2 h | - | - | sim | - | - | não | ICP-AES | Mäkelä-Kurtto <i>et al.</i> , 2006 Nota 3 | FI |

¹ Proporção solo : extratante; ² Agitador: hor = horizontal; hor osc = horizontal oscilante; hor rec = horizontal recíproco; rot = rotativo; orbit = orbital; ³ Emprega-se genericamente a designação rpm (rotações por minuto) para designar o nº de ciclos de qualquer tipo de agitador; ⁴ Tipo de filtros e porosidade: PSC = Papel, sem cinzas; ⁵ País de proveniência dos solos estudados; Nota 1: Na determinação do Cd por GFAAS o método oficial italiano preconiza como modificador de matriz o fosfato de amónio (0,2 mg para 100 ml extrato); Nota 2: Método usado em rotina quer no laboratório de análises do instituto de investigação agrária finlandês MTT Agrifood Research Finland, quer no laboratório comercial finlandês Viljavuuspalvelu Oy; Nota 3: Método utilizado pelo laboratório do Geological Survey of Finland (GTK).

Tabela 2.37 – Coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares obtidas entre o $[Cd_{AAAC-EDTA}]$ e o respetivo teor em diversas plantas. Condições experimentais em que foram obtidas

| Cultura ensaiada (Orgão analisado; idade da planta) ¹ | r^2 | n. ^o mét ² | Tipo de ensaio/ estudo | N. ^o de solos/ trat. | Conta- mina- ção ³ | Características dos solos | Cd (tot, AR ou HNO ₃) | | Cd _{AAAC-EDTA} (mg·kg ⁻¹) | | Autor(es) | País ⁵ |
|--|--------------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|---|---|--|---------------------|------------------------------------|-------------------|
| | | | | | | | Interv. var. (mg·kg ⁻¹) | m; med ⁴ (mg·kg ⁻¹) | int var. | m; med ⁴ | | |
| Milho (p.a.; 4 m) | 0,85(log)*** | | | | | | | | | | | |
| Cevada (p.a.; 4 m) | 0,75(log)*** | | | | | | | | | | | |
| Trigo (p.a.; 4 m) | 0,52(log)* | | | | | | | | | | | |
| Couve (p.a.; 3 m) | 0,72(log)*** | | | | | | | | | | | |
| Azevém (p.a.; 2,5 m) | 0,75(log)*** | 8 | Vasos | 10/10 | NC | pH-H ₂ O: 4,8-6,1 M.O.: 4,1-22,4% | Cd _{tot} 0,03-1,34 | m=0,36 med=0,19 | 0,009 a 0,590 | m=0,174 | Gray <i>et al.</i> , 1999 | NZ |
| Cenoura (raíz; 3 m) | 0,82(log)*** | | | | | | | | | | | |
| Alface (p.a.; 3 m) | 0,61(log)** | | | | | | | | | | | |
| Trevo (p.a.; 3 m) | 0,57(log)* | | | | | | | | | | | |
| Luzerna (p.a.; 3 m) | 0,51(log)* | | | | | | | | | | | |
| Trigo duro (p.a.; 5 sem.) | 0,08ns | 7 | Vasos | 11/11 | NC | pH-H ₂ O: 4,9-8,4 M.O.: 0,6-4,1% | Cd _{tot} 0,12-0,37 | m=0,26 med=0,28 | 0,019 a 0,101 | m=0,063 | Krishnamurti <i>et al.</i> , 2000 | AU |
| Alface (p.a.; 4 sem.) | 0,02ns | - | vasos | 8/8 | NC a C | pH-H ₂ O: 5,2-7,3 Ctot: 1,3-2,5% | Cd _{HNO₃ conc} 0,23-3,88 | m=1,37 med=0,57 | 0,070 a 2,57 | m=0,89 med=0,29 | Lehoczky <i>et al.</i> , 2000 | HU |
| Feijoeiro (p.a.; 4 sem.) | 0,01ns | 13 | Vasos | 21/21 | C | pH-H ₂ O: 3,6-8,2 M.O.: 0,9-12,8% | Cd _{AR} 0,2-41,4 | m=8,11 med=2,20 | - | - | Meers <i>et al.</i> , 2007a; 2007b | BE |
| Milho (2 folhas sup completamente expandidas; 35- 40d) | 0,37(log)*** | - | | 1892 | | - | - | - | 0,025 a 0,200 | - | | |
| Trigo (metade sup p.a. a meio do afilhamento) | 0,12(log)*** | - | Amos- tagem | 1723 | NC | - | - | - | mg·l ⁻¹ | - | Sillanpää & Jansson, 1992 | 30 países |

¹ p.a. = parte aérea; idade da planta à colheita expressa em dias (d), semanas (sem.) ou meses (m); ² n.^o de métodos em comparação; ³ Contaminação dos solos com Cd: NC- não contaminado; PC-pouco contaminado; C-contaminado; MC-muito contaminado; ⁴ m = média; med = mediana; ⁵ País de proveniência dos solos estudados

Tabela 2.38 – Elementos de estatística descritiva relativos à concentração de $\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}$ na camada superficial (0-20 cm) de solos agrícolas cultivados com trigo e/ou milho de diferentes países (adaptado de Sillanpää & Jansson, 1992)

| País | <i>n</i> | Intervalo de variação | $\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}$ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) | | | Mediana |
|------------------|---------------|-----------------------|--|-------------------------|-------------|-------------|
| | | | Média | \pm | s_m | |
| Total | 3615 | 0,01 – 1,24 | 0,10 | \pm | 0,10 | 0,08 |
| Europa e Oceania | Bélgica | 40 | 0,16 – 1,24 | 0,36 | \pm 0,18 | 0,34 |
| | Finlândia | 92 | 0,04 – 0,25 | 0,11 | \pm 0,04 | 0,10 |
| | Hungria | 250 | 0,05 – 0,43 | 0,16 | \pm 0,06 | 0,15 |
| | Itália | 187 | 0,03 – 1,01 | 0,18 | \pm 0,13 | 0,16 |
| | Malta | 25 | 0,17 – 0,37 | 0,24 | \pm 0,07 | 0,22 |
| | Nova Zelândia | 38 | 0,04 – 0,61 | 0,23 | \pm 0,18 | 0,16 |
| América Latina | Argentina | 206 | 0,04 – 0,23 | 0,11 | \pm 0,03 | 0,12 |
| | Brasil | 69 | 0,01 – 0,21 | 0,04 | \pm 0,04 | 0,03 |
| | México | 246 | 0,02 – 0,74 | 0,14 | \pm 0,12 | 0,10 |
| | Perú | 70 | 0,02 – 0,91 | 0,18 | \pm 0,16 | 0,13 |
| Ásia | Índia | 282 | 0,01 – 0,18 | 0,05 | \pm 0,03 | 0,04 |
| | Coreia | 98 | 0,02 – 0,36 | 0,08 | \pm 0,05 | 0,07 |
| | Nepal | 49 | 0,01 – 0,15 | 0,04 | \pm 0,03 | 0,04 |
| | Paquistão | 240 | 0,01 – 1,06 | 0,10 | \pm 0,08 | 0,09 |
| | Filipinas | 197 | 0,01 – 1,09 | 0,09 | \pm 0,11 | 0,06 |
| | Sri Lanka | 21 | 0,02 – 0,17 | 0,07 | \pm 0,04 | 0,06 |
| | Tailândia | 150 | 0,01 – 0,91 | 0,13 | \pm 0,17 | 0,07 |
| Médio Oriente | Egipto | 198 | 0,01 – 0,14 | 0,05 | \pm 0,02 | 0,05 |
| | Iraque | 148 | 0,02 – 0,24 | 0,14 | \pm 0,04 | 0,14 |
| | Líbano | 16 | 0,06 – 0,48 | 0,21 | \pm 0,12 | 0,18 |
| | Síria | 37 | 0,01 – 1,10 | 0,19 | \pm 0,18 | 0,16 |
| | Turquia | 298 | 0,01 – 0,45 | 0,08 | \pm 0,05 | 0,07 |
| África | Etiópia | 123 | 0,01 – 0,22 | 0,07 | \pm 0,05 | 0,06 |
| | Gana | 93 | 0,01 – 0,09 | 0,03 | \pm 0,02 | 0,03 |
| | Malawi | 100 | 0,01 – 0,11 | 0,04 | \pm 0,02 | 0,03 |
| | Nigéria | 143 | 0,01 – 0,20 | 0,03 | \pm 0,03 | 0,02 |
| | Serra Leoa | 48 | 0,01 – 0,06 | 0,02 | \pm 0,02 | 0,02 |
| | Tanzânia | 155 | 0,01 – 0,15 | 0,03 | \pm 0,03 | 0,03 |
| | Zâmbia | 45 | 0,01 – 0,10 | 0,04 | \pm 0,03 | 0,04 |

Sillanpää & Jansson (1992) observaram que os países onde a utilização de adubos fosfatados era mais intensa apresentavam teores de $\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}$ superiores, destacando-se como exemplo a Bélgica. No entanto, ressaltaram que os países com maior consumo de fertilizantes eram, também, os mais industrializados e, portanto, neles o contributo da poluição atmosférica poderia ser superior.

- Mais recentemente na Bélgica, Meers *et al.* (2007a) apresentaram os teores de $\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}$ em 11 solos não contaminados, que os autores consideram como referência para os solos belgas, agrupando-os consoante o pH do solo (Tabela 2.39);

Tabela 2.39 – Teores de $\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}$ em 11 solos não contaminados da Bélgica (0-25 cm), agrupados consoante o valor do respectivo pH (adaptado de Meers *et al.*, 2007a)

| Cd ext. AAAC-EDTA ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | | |
|--|--------|-----------------|--------|
| Solos com | pH < 7 | Solos com | pH > 7 |
| Média \pm s | Máx. | Média \pm s | Máx. |
| 0,26 \pm 0,04 | 0,33 | 0,25 \pm 0,10 | 0,44 |

- Na Estónia, Kevvai *et al.* (1997) amostraram, entre 1990 e 1993, a camada superficial (0-25 cm) de 86 solos agrícolas, distribuídos por todo o território e considerados representativos dos solos daquele país. O $[\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}]$ variava entre 0,020 e 0,350 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (média 0,12 e mediana 0,10 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd);
- Nos Alpes italianos, Egli *et al.* (2010) analisaram os teores de Cd, de Cr, de Cu, de Ni, de Pb e de Zn ao longo de 8 perfis de solos florestais derivados de basalto ou de *paragneiss*, quatro localizados nas encostas viradas a Norte e os outros quatro nas encostas viradas a Sul. O $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ nesses solos (analisado por XRF) era <0,40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. O $[\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}]$ variava, no horizonte superficial, entre 0,001 e 0,097 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- Na Finlândia, o teor médio de $\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}$ na camada 0-20 cm de 705 solos agrícolas, pertencentes à rede de monitorização das terras aráveis daquele país amostrados em 1998, foi de $0,080 \pm 0,042 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, com uma mediana de 0,073 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Makela-Kurtto & Sippola, 2002). O $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ em 338 desses solos variava entre 0,016 e 0,748 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (média 0,183 e mediana 0,153 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Mäkelä-Kurtto *et al.*, 2007). Noutro estudo, a análise do teor de Cd em 44 amostras de terra, provenientes de cinco explorações leiteiras e cinco explorações agrícolas daquele país, revelou um teor de $\text{Cd}_{\text{AAAC-EDTA}}$ entre 0,05 e 0,190 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, semelhante aos valores observados na rede de monitorização atrás referida (Hatakka *et al.*, 2007).

Em síntese:

- Os procedimentos laboratoriais utilizados pelos diferentes autores são mais homogêneos que no caso do EDTA usado isoladamente, predominando a proporção 1 :10 e 1 h de extração;
- No conjunto dos trabalhos consultados o AAAC-EDTA não se parece revelar um bom indicador do teor de Cd absorvido pelas culturas;
- Esta solução extratante é a adotada para a monitorização do teor ambientalmente disponível de elementos vestigiais nos solos de dois países europeus (Finlândia e Hungria), beneficiando do facto de ser utilizado na análise de micronutrientes.

Mehlich-3

Nos Estados Unidos da América, Mehlich (1984) propôs uma solução de extração, designada por Mehlich-3, contendo EDTA 0,001 M, CH_3COOH 0,2 M, NH_4NO_3 0,25 M, NH_4F 0,015 M e HNO_3 0,013 M, como extratante universal para os macronutrientes P, K, Ca, Mg, Na e os

micronutrientes Mn, Zn e Cu. Segundo Jones (1990, cit. Raij, 1998), esta solução pode ser utilizada também na análise do B em solos e suportes de cultura.

Zhang *et al.* (2006) afirmam que esta solução extrairá os metais presentes na solução do solo, na fração de troca e, parcialmente, os metais ligados aos carbonatos, óxidos e M.O. do solo.

Mulchi *et al.* (1992 cit. Lebourg *et al.*, 1996) afirmam que este é um bom extratante para avaliar a biodisponibilidade do Cd, do Cu, do Ni e do Zn para o tabaco, em solos poluídos.

Da Cunha *et al.* (2008) também observaram uma boa correlação entre o Mehlich-3 e os teores de Cd e de Zn do milho, num ensaio em vaso, no Brasil. Mas o solo usado foi tão fortemente contaminado com Cd para o ensaio (até 50 mg·kg⁻¹) que essa boa correlação também foi observada com todos os outros extratantes ensaiados (DTPA, EDTA, Mehlich-1), pelo que as conclusões obtidas se extrapolam dificilmente. Observação semelhante se faz para o trabalho de Fontes *et al.* (2008), num ensaio em vaso com alface e feijão, também com contaminação dos três solos antes da sementeira, tendo sido observadas boas correlações entre os teores extraídos pelo Mehlich-3 no caso do Cd, Pb, Cu, Zn e Ni, e o teor destes elementos no feijão e os teores de Cd e de Ni na alface.

Já Abreu *et al.* (1995) concluíram que os métodos Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA não foram eficientes para avaliar a disponibilidade de Cd, do Cr, do Ni e do Pb, para plantas de trigo, nem de Cd e do Pb, para o feijoeiro, em 31 amostras de solos não contaminados e representativos do estado de São Paulo, Brasil.

Também McBride *et al.* (2003) afirmam que o Mehlich-3 não está bem relacionado com a absorção de metais pesados pelo trevo violeta *Trifolium pratense* (L.), num ensaio em vasos envolvendo solos historicamente contaminados. Nos solos neutros ou com teores elevados de M.O. e argila, este extratante, pela sua natureza ácida (pH 2,5 ± 0,1), extraía quantidades elevadas de Zn, de Cd, de Cu e de Ni sem reflexo nas baixas quantidades extraídas por aquela cultura. Por outro lado, nos solos com baixos teores de metais, de reação ácida e de textura ligeira, a solução de Mehlich-3 extraía quantidades mais baixas de metais, relativamente aos solos neutros, ao contrário do trevo-roxo cujos teores em metais pesados eram proporcionalmente maiores.

Nos Estados Unidos da América Elrashidi *et al.* (2003) efetuaram uma amostragem do teor de 15 macro e microelementos extraíveis com os métodos Mehlich-3 e AB-DTPA em 50 solos não contaminados, com características muito variáveis, considerados como solos de referência e provenientes de 21 estados americanos. Comparam os resultados obtidos por estes métodos com outros métodos considerados de referência para os elementos em questão (métodos de Bray-1 e Olsen, no caso do fósforo; NH₄OAc 1 M a pH 7, no caso das catiões básicos de troca; DTPA no caso dos micronutrientes e outros elementos vestigiais, como o Cd). A determinação do Cd foi feita por ICP-OES. Os teores de Cd extraídos pelo Mehlich-3 naqueles solos encontram-se na Tabela 2.40. Os autores concluem que o método de Mehlich-3 pode ser recomendado para a extração

simultânea dos teores disponíveis do P, catiões de troca (Ca, Mg, K e Na) e metais solúveis (Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) quer nos solos ácidos, quer nos alcalinos.

Tabela 2.40 – Teor de Cd extraível pelo método de Mehlich-3 na camada superficial de 50 solos não contaminados, dos Estados Unidos da América (adaptado de Elrashidi *et al.*, 2003)

| Cd ext Mehlich-3 (mg·kg ⁻¹) | | | |
|---|-------|----------------------------------|-------|
| Solos ácidos (<i>n</i> = 30) | | Solos alcalinos (<i>n</i> = 20) | |
| Inter. var. | Média | Inter. var. | Média |
| 0,01 – 0,19 | 0,04 | 0,01 – 0,23 | 0,09 |

Na revisão bibliográfica efetuada para esta dissertação ficou a ideia que este método é pouco usado na Europa, tendo uma utilização mais alargada nos EUA e no Canadá, onde é muito apreciado pela sua capacidade de permitir a extração simultânea de uma série de elementos.

Em síntese:

- Nesta dissertação será dada especial atenção às metodologias que mais facilmente podem ser adotadas em situação de rotina na avaliação da biodisponibilidade ou da ecotoxicidade dos elementos vestigiais nos solos.
- As soluções extrativas que hoje em dia parecem ser mais consensuais para avaliação da disponibilidade dos elementos vestigiais para as plantas são as soluções salinas fracas;
- O Cd parece ser o elemento para o qual tais soluções salinas fracas apresentam melhor desempenho, relativamente a outros métodos mais agressivos, uma vez que se encontra predominantemente na forma catiónica, não complexado organicamente, e em muito menor proporção ocluso ou precipitado na fase sólida do solo, quando comparado com os outros elementos vestigiais;
- Dessas soluções salinas destaca-se o CaCl₂ 0,01 M como método mais empregue em estudos comparativos de métodos de avaliação do teor disponível de Cd;
- Os métodos de separação por difusão (DGT, DMT), pela sua complexidade e pela necessidade de equipamento especializado, são de utilização mais rara na avaliação da disponibilidade ambiental do Cd;
- Nos extratantes ácidos destaca-se o HCl 0,1 M como extratante da fração disponível de Cd, sendo predominantemente utilizado nos países asiáticos (Japão, República da Coreia, China, Formosa, etc.);
- Os agentes complexantes, como o EDTA, AAAC-EDTA, DTPA, Mehlich-3, embora parecendo não ser tão bons indicadores da disponibilidade ambiental do Cd são ainda bastante utilizados, nomeadamente em alguns levantamentos do estado do solo ou em sistemas de monitorização e informação sobre a qualidade do solo de certos países (Finlândia, França, Hungria, Brasil, ex.), cremos que pelo facto de extraírem simultaneamente outros elementos vestigiais com os quais poderão estar melhor relacionados e por terem sido utilizados em levantamentos anteriores;
- A variação dos procedimentos laboratoriais utilizando a mesma solução extratante torna difícil a comparação dos resultados dos vários estudos. Essa variabilidade é

maior no caso das soluções simples, como o EDTA e o HCl 0,1 M, sendo menor nas soluções extratantes compostas por diferentes reagentes (como é o caso do DTPA e do AAAC-EDTA) ou nas soluções extratantes cujos procedimentos analíticos foram normalizados (NH_4NO_3 1M, NaNO_3 0,1M, ex.);

2.2.3. Fatores que mais influenciam a precisão, exatidão, reprodutibilidade e a comparação dos resultados dos métodos de análise química do teor de elementos vestigiais disponíveis no solo

Na análise de elementos vestigiais, através de técnicas muito sensíveis como a GFAAS ou a ICP-MS, capazes de determinar concentrações na gama dos $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, aumenta grandemente o risco de contaminações durante todas as fases da análise. Este tipo de erros, menos perceptível no caso da análise dos macronutrientes, pode comprometer todo o trabalho analítico e tornam ainda mais crítico o controle de qualidade desse trabalho.

O evitar das contaminações tem que ser assegurado em todos os passos do processo analítico, desde a amostragem até à determinação, através de uma correta escolha de reagentes, equipamento e forma de trabalhar. Vários destes aspetos são comentados por Houba *et al.* (1996b), por Hoenig (2001), bem como no cap. 3 dos métodos SW-486 da USEPA (USEPA, 2007), relativo aos elementos inorgânicos.

A abordagem que se faz de seguida pressupõe que estes aspetos estão assegurados, focando apenas outros fatores que resultam da opção por um ou outro tipo de passo analítico ou de condições de realização da análise.

2.2.3.1. Época de colheita da amostra

As condições pedoclimáticas alteram-se ao longo do ano, sendo bem conhecida a variação sazonal do pH do solo, por exemplo, mas também a de outros parâmetros. Assim, em igualdade de outras circunstâncias, quando o teor de água do solo é menor, a concentração dos diferentes elementos tende a ser mais elevada. Desta forma, na época seca, o pH de um solo tende a ser inferior relativamente ao verificado na época das chuvas. Também na época de maior crescimento das plantas o pH dos solos minerais tende a diminuir, como resultado da produção e libertação de ácidos orgânicos pelas raízes das plantas e os microrganismos (Brady, 1990).

Sendo o pH um dos parâmetros que mais influencia a disponibilidade do Cd para as culturas, compreende-se a variação sazonal observada por alguns autores no teor de Cd extraído. No caso de culturas como o arroz, em que as práticas culturais promovem alterações nas condições de oxidação-redução do solo, essa variação sazonal pode ser bastante pronunciada. Assim, Römken *et al.* (2009a,b), estudando o teor de Cd e de outros elementos vestigiais em solos de arroz de 19 arrozais diferentes, na Formosa, colhidos em duas épocas (Maio e Novembro), referem que, ao longo do ano, pode haver uma variação considerável da fração

destes elementos disponível para a planta (avaliada por extração com CaCl_2 0,01 M), variação essa que depende da oscilação do valor do pH e ainda da fração reativa de Cd no solo. Como se pode visualizar na Figura 2.25, nos solos mais contaminados ($> 1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{HNO}_3}$) e de reação ácida ($\text{pH}(\text{CaCl}_2) \leq 5,5$), em Novembro o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ era superior ao de Maio, observando-se o efeito oposto nos solos com menor $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$ ou com $\text{pH}(\text{CaCl}_2) > 5,5$.

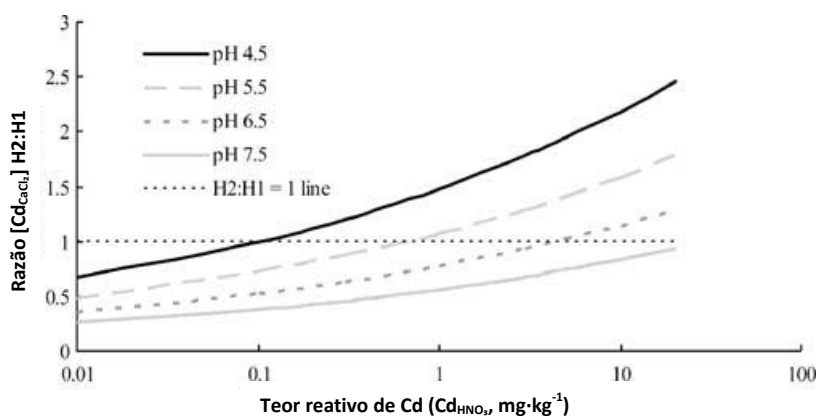


Figura 2.25 – Variação da razão entre os teores de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ em duas épocas distintas (H1 – Maio - e H2 - Novembro), em solos de 19 arrozais da Formosa, em função do teor reativo de Cd (extraído pelo HNO_3 0,43 M) e do $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ do solo ($n=3255$) (adaptado de Römken *et al.*, 2009a)

2.2.3.2. Pré-tratamento das amostras

A secagem da amostra pode influenciar o teor extraível de certos elementos vestigiais, dependendo não só do tipo de elemento em causa mas também do tipo (e concentração) da solução extratante. Esta variável é particularmente importante no caso dos solos de arrozais, tal como se referiu na secção 2.1.2, e pode ser a causa de resultados contraditórios entre diferentes estudos (Römken *et al.*, 2009a).

Simmons *et al.* (2008) observaram que, em 20 solos de arrozais bastante contaminados com Cd e Zn, a quantidade de Cd extraível era diferente nas amostras secas ao ar relativamente à análise feita na terra húmida, mas que o sentido da alteração dependia do tipo de extratante usado e da sua concentração. Assim, na extração com NH_4NO_3 1 M, a secagem da amostra não influenciou significativamente ($p>0,05$) o teor médio de Cd. O mesmo não aconteceu na extração com CaCl_2 , mais sensível a esta variável, mas os efeitos foram aparentemente antagónicos em função da concentração deste reagente: na extração com CaCl_2 0,01 M a secagem da amostra levava a teores significativamente ($p\leq 0,001$) mais baixos de Cd, mas na extração com CaCl_2 0,05 M e 0,1 M acontecia o caso contrário, também de uma forma altamente significativa ($p\leq 0,001$) (Tabela 2.41).

Com a secagem da amostra parece haver uma tendência para a oxidação do Fe, do Mn e do S e para se acelerar a precipitação de certos compostos do solo, como os óxidos de Fe e de Mn. Tal facto leva a um aumento da proporção dos elementos vestigiais ligados àqueles óxidos em

detrimento das frações mais lábeis, como a fração de troca (Bordas & Bourg, 1998 cit. Rao *et al.*, 2008).

No entanto, só em casos especiais se justifica efetuar a análise na terra húmida, dadas as nítidas vantagens que a secagem proporciona, nomeadamente em termos de conservação da amostra (sem alterações microbiológicas) e da melhor possibilidade de homogeneização e subamostragem. Da pesquisa efetuada sobre os métodos de análise do Cd disponível para as plantas, apenas Simmons *et al.* (2008) preconizaram (e efetuaram) a análise na terra húmida.

Tabela 2.41 - Efeito da secagem ao ar das amostras de terra sobre o teor de Cd extraível pelo CaCl_2 e NH_4NO_3 , em solos de 20 arrozais contaminados com Cd e Zn, na Tailândia (adaptado de Simmons *et al.*, 2008)

| Extratante | M | Teor de Cd extraível (mg·kg ⁻¹) | | | | Teste t de Student ^a |
|---------------------------------|------|---|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | | Análise feita no solo seco ao ar | | Análise feita no solo húmido | | |
| | | Média ± s _m | Interv. variação nas 20 amostras | Média ± s _m | Interv. variação nas 20 amostras | |
| CaCl ₂ | 0,01 | 0,089 ± 0,020 | 0,026 – 0,421 | 0,149 ± 0,016 | 0,097 – 0,415 | * |
| | 0,05 | 0,548 ± 0,101 | 0,143 – 2,01 | 0,355 ± 0,122 | 0,008 – 2,16 | * |
| | 0,1 | 1,12 ± 0,150 | 0,293 – 2,91 | 0,543 ± 0,171 | 0,040 – 3,05 | * |
| NH ₄ NO ₃ | 1 | 0,179 ± 0,019 | 0,076 – 0,424 | 0,192 ± 0,026 | 0,035 – 0,571 | ns |

^a Teste *t* de Student da comparação entre o teor médio de Cd obtido nas amostras de terra secas ao ar e o teor médio de Cd obtido nas amostras húmidas, apresentado como não significativo (ns) ou significativo a 5 % do grau de confiança (*).

Recentemente Koopmans & Groenenberg (2011) estudaram o efeito da secagem das amostras de terra a 40 °C nos teores de compostos orgânicos dissolvidos e de vários elementos vestigiais em extratos de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,02 M obtidos de 12 solos contaminados. Referem que, comparativamente com a análise feita na terra húmida, a secagem da amostra levou a aumentos significativos na concentração de compostos orgânicos dissolvidos e nos teores de Cu e Ni nesses extratos, mas não afetou nem o teor de Cd (nem o de Cd^{2+}) nesses extratos.

A temperatura de secagem seguida na maioria dos trabalhos consultados é inferior a 40 °C, como recomendado na norma ISO 11464:2006. No entanto, em alguns desses trabalhos foram seguidas temperaturas superiores, o que afeta a determinação da fração extraível dos elementos vestigiais (nomeadamente devido aos efeitos da temperatura elevada na M.O., como se verá mais à frente): 50 °C durante 7 dias (Moreno-Jiménez *et al.*, 2009, para solos contaminados pela atividade mineira, em Espanha); 60 °C (Rieuwerts *et al.*, 2006, na análise do teor de Cd, Pb e Zn por extração com CaCl_2 0,01 M, no Reino Unido; Hinesly *et al.*, 1977, na análise do Cd_{HCl} e Zn_{HCl} , nos EUA); 75 °C (Brus *et al.*, 2009a, no levantamento de base sobre os teores (água-régia) de metais pesados – incluindo Hg - nos Países Baixos).

A malha do peneiro aplicado à amostra tem influência nos resultados das análises. Tradicionalmente, em estudos ambientais e pedológicos, os solos são crivados a 2 mm (fração terra fina), mas na análise dos sedimentos e em estudos de prospeção e cartografia geoquímica é

preferida a crivagem a 0,063 mm ou 0,18 mm. Tal facto deve ser tido em consideração na comparação dos resultados de diferentes estudos. Ferreira (2004), ao elaborar o Atlas Geoquímico de Portugal continental, utilizou a fração <0,18 mm (recomendada pelo IGCP 259⁴¹, tendo o cuidado de proceder a uma comparação entre esta fração e a fração < 2 mm. Assim, em 165 das 652 amostras da camada superficial (0-25 cm) colhidas por todo o país, efetuou a análise (água-régia) de 18 elementos⁴². Embora este estudo não abarcasse o Cd, considera-se que as principais conclusões também se aplicam a este elemento. Como se pode observar na Tabela 2.42, a fração terra fina (< 2 mm) apresentava teores inferiores à fração < 0,18 mm.

Tabela 2.42 – Sumário estatístico do teor de alguns elementos vestigiais (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), extraídos por água-régia e analisados por ICP-OES, nas duas frações < 0,18 e < 2 mm de 165 amostras de terra da camada 0-25 cm, colhidas em Portugal continental (mg·kg⁻¹) (Ferreira, 2004)

| | Fração (mm) | Interv. var. | P10 | P25 | P50 | Média | Média Geométrica | P75 | P90 | P95 | c.v. (%) |
|----|-------------|--------------|-----|-----|-----|-------|------------------|-----|-----|-----|----------|
| Cr | < 0,18 | 0,5-188 | 5 | 11 | 22 | 27,4 | 19,0 | 33 | 51 | 91 | 95,1 |
| | < 2,00 | 0,5-223 | 3 | 6 | 21 | 26,8 | 15,4 | 35 | 51 | 80 | 109,5 |
| Cu | < 0,18 | 1-142 | 5 | 9 | 16 | 21,7 | 15,0 | 28 | 44 | 53 | 92,4 |
| | < 2,00 | 0,5 -111 | 2 | 4 | 16 | 18,6 | 10,6 | 28 | 40 | 46 | 97,2 |
| Ni | < 0,18 | 1-107 | 3 | 7 | 17 | 21,3 | 14,0 | 32 | 43 | 53 | 85,0 |
| | < 2,00 | 0,5-119 | 1 | 3 | 14 | 19,3 | 9,3 | 32 | 45 | 52 | 102,1 |
| Pb | < 0,18 | 2-95 | 9 | 13 | 20 | 23,4 | 19,4 | 29 | 40 | 47 | 65,7 |
| | < 2,00 | 1-108 | 6 | 9 | 15 | 19,0 | 14,2 | 22 | 36 | 45 | 85,5 |
| Zn | < 0,18 | 5-738 | 17 | 33 | 50 | 59,3 | 45,5 | 69 | 93 | 104 | 109,9 |
| | < 2,00 | 0,5-589 | 5 | 23 | 45 | 50,6 | 32,3 | 63 | 94 | 107 | 110,8 |

Ferreira (2004) fez ainda a comparação das duas frações em função do tipo de solo, tendo agrupado as amostras em seis unidades pedológicas:

- Nos Arenossolos e Podzóis (25 amostras) o teor de elementos vestigiais era notoriamente superior na fração < 0,18 mm, dado a fração < 2 mm ter uma maior proporção de silicatos, naturalmente pobres naqueles elementos;
- Esse enriquecimento da fração < 0,18 mm já não era tão nítido nos Cambissolos (46 amostras), Luvisolos (24), solos com propriedades cálcicas (20) e solos com propriedades vérticas (13);
- Nos Leptossolos (36 amostras) observava-se, para a quase totalidade dos elementos analisados, um teor mais elevado na fração < 2 mm, relativamente à < 0,18 mm. Nestes solos incipientes, a maioria derivados de rochas metasedimentares, aquela fração tem ainda bastantes minerais parcialmente alterados, capazes de libertar com facilidade muitos dos elementos que os constituem (Ferreira, 2004).

⁴¹ IGCP 259 - Projeto internacional 259 do *International Geochemical Correlation Programme*

⁴² Seis elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, P) e 12 elementos vestigiais (Ba, Co, Cr, Cu, La, Ni, Mn, Pb, Sr, Th, V e Zn)

Com base nos dados obtidos, Ferreira (2004) propôs, ainda, duas equações de regressão que permitem a conversão do teor de alguns elementos analisados na fração mais fina ($< 0,18$ mm) para a fração < 2 mm: uma para Arenossolos e Podzóis e a outra para os restantes tipos de solos.

O tipo de moenda aplicado à amostra influencia a homogeneidade desta, o que pode ser importante nas metodologias em que são utilizadas tomas pequenas de terra, pelo que a norma ISO 11464:2006 aconselha a moenda fina das amostras ($< 0,25$ mm) quando a toma de terra é inferior a 2g.

No entanto, na determinação da fração disponível dos elementos, essa moenda não deve ser feita, na medida em que aumenta a superfície específica da amostra e, em igualdade de outras circunstâncias, a quantidade dos elementos extraída por qualquer solução (Houba *et al.*, 1993). A norma ISO 11464:2006 também chama a atenção para esse aspeto.

A quase totalidade dos autores consultados analisa a fração disponível dos elementos vestigiais na terra fina, mas nem todos: < 250 μm (Waterlot & Douay, 2009; Lopareva-Pohu *et al.*, 2011); < 150 μm (Zhang *et al.*, 2006; 2010).

2.2.3.3. Medição da toma: pesagem ou volume

O uso de massa ou volume afeta, necessariamente, a interpretação dos resultados analíticos e deve ser tomado em consideração na comparação dos estudos dos vários autores. A expressão dos resultados em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ é a forma mais comum mas, nalguns países, há a preferência pelos resultados em $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Finlândia, Reino Unido, Brasil).

Embora uma das vantagens indicadas para a medição do volume seja o de permitir extrapolar mais facilmente os resultados para o terreno, pois as plantas exploram um determinado volume de solo, convém referir que, depois da secagem e crivagem da amostra, a sua densidade não é necessariamente igual à do solo de onde provém. A diferença será tanto maior quanto maior for o teor de M.O. do solo (Abreu *et al.*, 2002).

No manual de métodos de análise de solo recomendados aos laboratórios do Reino Unido – RB 427 (MAFF, 1986) – é indicado como se deve proceder para converter os resultados de $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ para $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ao ser abordada a análise do solo quanto aos teores extraíveis de Cd, de Cu, de Pb, de Ni e de Zn pelo EDTA 0,05 M a pH 7,0:

- Deve pesar-se a massa (m) de terra fina (seca ao ar), expressa em g, contida numa concha medidora (*scoop*) de 20 ml (rasando o nível e sem bater para compactar);
- O valor de m multiplicado por 0,05 é a “densidade em laboratório” da terra fina (D), expressa em $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$;
- O teor do elemento vestigial (M), expresso em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, é igual ao teor expresso em $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ dividido por D : $[M, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}] = [M, \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}] / D$.

2.2.3.4. Proporção solo: solução extratante

A proporção solo: solução extratante é outro dos parâmetros que varia bastante entre os autores. Essa variabilidade tem, naturalmente, tendência a ser menor quando o método está normalizado (caso do NH_4NO_3 1 M, normalizado primeiro na Alemanha e depois a nível internacional, ou do DTPA) ou é de utilização geograficamente mais restrita (caso do NaNO_3 0,1 M, usado essencialmente na Suíça, onde não está normalizado mas deve ser seguido o livro de métodos de referência para a análise de solo ART & ACW, 1998). Os dois extratantes onde se observou, na bibliografia consultada, maior variabilidade na proporção solo: solução foi o EDTA e o CaCl_2 .

Cremos que essa proporção se torna mais importante em duas situações:

- Quando a fração disponível do elemento vestigial é baixa no solo e isso pode implicar teores do elemento no extrato próximo ou abaixo do limite de quantificação (LQ): neste caso, a escolha de uma maior proporção solo: solução leva naturalmente a um menor LQ do método e pode ser determinante para se conseguir quantificar o elemento num maior número de amostras. Este é um dos argumentos apresentados no caso da extração com CaCl_2 0,01 M, para se utilizar a razão solo:solução de 1:5 (van Ranst *et al.*, 1999) relativamente à proporção 1:10 proposta por Houba *et al.* (1990);
- Quando se analisam solos fortemente contaminados e se teme a saturação do ligante com os elementos que vão ser postos em solução. Isto não acontece normalmente, mas deve ser tido em consideração (Menzies *et al.*, 2007) e pode levar à utilização de uma maior proporção de extratante relativamente ao solo (ou, em alternativa, à escolha de uma solução extratante mais concentrada).

2.2.3.5. Tipo, velocidade e tempo de agitação

A velocidade e o tipo de agitador influenciam a manutenção da amostra em suspensão durante o processo de extração, pelo que é cada vez mais consensual a necessidade de harmonizar esses parâmetros a fim de obter resultados comparáveis.

Ure *et al.* (1993) observaram que o aumento de 28 para 44 rpm levava, em igualdade de outras circunstâncias, a um aumento dos teores de Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn extraídos pelo ácido acético (variando entre 4 e 23 %) e a uma diminuição de 22 % no teor de Mn. No caso da extração com acetato de amónio, observaram também um aumento no teor de Cd, de Cr, de Cu, de Mn, de Ni, de Pb e de Zn (variando entre 2 e 51 %) em resultado do aumento da rotação.

Um agitador rotativo leva a uma maior mistura do solo com a solução extratante, comparativamente a um agitador horizontal e, para o mesmo número de rpm, origina diferenças significativas na quantidade do elemento que é posta em solução, como observaram Quevauviller *et al.* (1997b) num estudo interlaboratorial onde deveria ser rigorosamente seguido o

procedimento laboratorial: era solicitado o uso de um agitador rotativo mas, um dos laboratórios, tendo utilizado um agitador horizontal recíproco, obteve valores sistematicamente inferiores aos restantes. A repetição das análises por esse laboratório, com o tipo de agitação preconizado, permitiu confirmar que a diferença era devida a esse facto (Tabela 2.43).

No entanto, nem sempre se verifica, de forma significativa, o que atrás se referiu. Assim, Houba *et al.* (2000), ao proporem um procedimento operativo para a análise de elementos vestigiais por extração com CaCl_2 0,01 M, referem que, no caso deste extratante, a agitação pode ser feita num agitador horizontal recíproco ou num agitador rotativo, não tendo sido detetada nenhuma influência da intensidade da agitação. Também dentro da agitação recíproca Munter (1988, cit. NCR-13, 2008) não observou “grandes diferenças na quantidade extraída dos nutrientes” quando a velocidade de agitação se situava entre 160 e 260 rpm.

Tabela 2.43 – Efeito do tipo de agitação sobre os teores de elementos vestigiais dos solos BCR-483 e BCR-484. Resultados da análise em quintuplicado de cada solo, obtidos por um dos laboratórios participantes num estudo interlaboratorial (adaptado de Quevauviller *et al.*, 1997b)

| Solo | Agi- | | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|------|-------------|-------|------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|----------|
| BCR | Extratante | tador | (mg·kg ⁻¹) | | | | | |
| 483 | EDTA | Rec | 19,9 ± 1,0 | 18,2 ± 1,9 | 165 ± 6 | 24,3 ± 1,3 | 149 ± 12 | 478 ± 15 |
| | | Rot | 24,6 ± 1,3 | 27,5 ± 1,0 | 218 ± 12 | 30,4 ± 1,6 | 232 ± 10 | 610 ± 29 |
| | Ác. acético | Rec | 7,4 ± 0,4 | 5,5 ± 0,6 | 17,6 ± 1,0 | 9,9 ± 0,6 | 2,37 ± 0,16 | 257 ± 3 |
| | | Rot | 17,5 ± 0,3 | 17,2 ± 0,2 | 31,7 ± 0,6 | 22,2 ± 0,8 | 1,47 ± 0,16 | 572 ± 22 |
| 484 | EDTA | Rec | 0,48 ± 0,03 | 0,46 ± 0,03 | 61,0 ± 1,3 | 0,92 ± 0,06 | 25,7 ± 1,3 | 104 ± 3 |
| | | Rot | 0,47 ± 0,01 | 0,62 ± 0,04 | 85,9 ± 2,3 | 1,29 ± 0,03 | 41,2 ± 0,9 | 146 ± 3 |
| | Ác. acético | Rec | 0,22 ± 0,03 | 0,21 ± 0,02 | 18,8 ± 1,8 | 0,93 ± 0,14 | 2,46 ± 0,11 | 96 ± 12 |
| | | Rot | 0,44 ± 0,03 | 0,35 ± 0,04 | 30,8 ± 1,0 | 1,58 ± 0,21 | 1,85 ± 0,14 | 172 ± 11 |

Rec – agitador recíproco; Rot – agitador rotativo

O tempo de agitação é outro dos parâmetros que varia bastante nos vários estudos em que se utiliza a mesma metodologia. Na extração com EDTA 0,05 M, por exemplo, a agitação pode ir de 1 h (tempo seguido pelos laboratórios ingleses e proposto também na metodologia designada de “EDTA-método BCR”) até 7 dias (tempo adotado em certos trabalhos australianos). Este facto terá, certamente, consequências na quantidade de elementos postos em solução. No caso do DTPA, por exemplo, o manual de métodos da Região Centro Norte dos EUA refere que a agitação por mais 15 minutos, para além do período recomendado de 2 h, leva a um aumento significativo da quantidade de micronutrientes extraídos de alguns solos (NCR-13, 2008).

2.2.3.6. Concentração da solução extratante

Muito frequentemente, existe uma modificação da concentração da solução extratante relativamente ao método original. Este aspecto dificulta muito a comparação dos resultados obtidos em diferentes estudos (Menzies *et al.*, 2007). Exemplo disso é o CaCl_2 0,01 M (Houba *et*

al., 1990), CaCl_2 0,05 M (Jackson & Alloway, 1991a), CaCl_2 0,1 M (Smilde *et al.*, 1992), CaCl_2 0,0025 M (Ingwersen *et al.*, 2000).

No âmbito da pesquisa bibliográfica efetuada, observou-se que, pelo contrário, no caso das soluções extratantes compostas, como o DTPA-TEA- CaCl_2 (Lindsay & Norvell, 1978), as variações relativamente ao método original são muito raras.

O aumento da concentração do reagente implicará uma maior força de extração e, naturalmente, levará a um aumento do teor de elementos vestigiais extraídos (cf. Tabela 2.41 p.147).

2.2.3.7. Filtração

O tipo de material que constitui o filtro afeta a adsorção dos metais à sua superfície. Este aspeto é particularmente importante nas extrações aquosas, sendo de menor importância nos extratantes contendo catiões em concentrações aproximadas às usualmente presentes na solução do solo, como é o caso do CaCl_2 0,01 M (Meers *et al.*, 2006).

Por outro lado, a porosidade do filtro influencia a passagem, ou não, de partículas coloidais. A não indicação, num método, da porosidade exata dos filtros pode tornar mais complexa a interpretação dos resultados de certas amostras e tornar difícil, também, a comparação dos resultados de estudos em que sejam utilizados filtros de características diferentes (Meers *et al.*, 2006).

Na análise de elementos com CaCl_2 0,01 M a filtração do extrato não é recomendada (Houba *et al.*, 2000). Estes autores consideram que muitos papéis de filtro podem adsorver algum elemento, ou podem contaminar o extrato com N, Na, etc., ou podem, ainda, provocar reações secundárias com a suspensão do solo. Estes cuidados acrescidos compreendem-se pelo facto de neste extratante poderem ser determinados muitos parâmetros. No entanto, tal filtração torna-se, na nossa opinião, indispensável, quando no extrato centrifugado ficam a sobrenadar partículas de material orgânico que, a não serem retiradas, correm sérios riscos de vir a entupir a tubagem do espectrofotómetro.

2.2.3.8. Duração e conservação dos extratos

De uma maneira geral, a determinação analítica deve realizar-se o mais cedo possível após a extração. Se isso normalmente é possível, por vezes, por razões de organização do trabalho no laboratório, torna-se necessário garantir que os extratos de conservem convenientemente por um período de tempo suficientemente longo para permitir obter mais extratos, que serão lidos simultaneamente relativamente a um parâmetro, ou até que terão que ser lidos relativamente a mais elementos. Assim, para cada metodologia analítica o laboratório deve estudar e/ou

conhecer qual o tempo máximo de armazenamento dos extratos e as condições ambientais que se devem garantir.

No caso de extratos muito ácidos, como é o caso dos extratos de água-régia, é sabido que os mesmos têm uma duração elevada, mesmo à temperatura ambiente, mercê da sua elevada acidez.

Já no caso dos sais neutros ou da extração aquosa, esse período é substancialmente mais curto, pois existem condições mais favoráveis para o desenvolvimento de microrganismos, a adsorção dos elementos à superfície interna dos recipientes ou mesmo co-precipitação, especialmente nos extratos com pH próximo de 7 (Fraser *et al.*, 1986). Nestes casos a acidificação do extrato para $\text{pH} \leq 2,0$ revela-se essencial.

Fraser *et al.* (1986) estudaram a estabilidade temporal dos extratos de CaCl_2 0,05 M em três solos escoceses (analisados em duplicado) quanto ao seu teor de Cd, determinado por ATAAS⁴³. Metade do extrato foi acidificado, a pH 2. Os extratos foram armazenados em vidro borosilicatado e analisados imediatamente após a sua obtenção. Foram depois armazenados a 4 °C e analisados com dois dias de intervalo por um período de duas semanas. Em dois dos três solos, os autores não observaram alterações significativas no teor de Cd nos extratos durante esse período. Mas, no terceiro solo, o teor de Cd diminuiu 20 % passados apenas dois dias de armazenamento, independentemente de ter sido acidificado ou não, e reduziu-se a zero ao fim de uma semana após extração. O extrato acidificado desse solo permaneceu sempre límpido, mas o não acidificado tornou-se turvo no final do período experimental. Os autores concluem que, embora se deva acidificar os extratos, a determinação deve ser feita o mais rapidamente possível após a extração.

Houba & Temminghof (1999), por outro lado, confirmaram a estabilidade dos extratos de CaCl_2 0,01 M, acidificados a pH 2,0, pelo menos durante 7 dias (período máximo em avaliação no estudo). Refere-se que o estudo centrou-se na análise dos fosfatos e na necessidade da acidificação para evitar a adsorção destes à parede do recipiente. Essa adsorção era especialmente notória nos extratos de solos calcários, indicando que ocorria principalmente a adsorção na forma de fosfato de cálcio.

Relativamente à determinação do Cd em extratos acidificados de CaCl_2 0,1 M, Rayment e Lyons (2010) indicam que Sauerbeck, em comunicação pessoal, informou que estes podiam ser conservados durante 10 dias a 5 °C.

Na determinação do Cd em extratos de NaNO_3 0,1 M o período máximo recomendado para o armazenamento dos extratos acidificados é de uma semana (ART & ACW, 1998).

⁴³ ATTAS - *Atom Trapping Atomic Absorption Spectrometry*. Técnica que emprega a espectrofotometria de absorção atômica com chama mas em que há a pré concentração dos átomos de Cd, *in situ* na chama, pelo emprego de um tubo de sílica arrefecido a água e localizado na chama. Essa concentração permite baixar significativamente os limites de deteção.

Na duração dos extratos acidificados da solução do solo, Meers et al. (2005b) consideram adequado fazer a determinação dos cátions até 7 dias após a extração.

2.2.3.9. Condições de armazenamento das amostras

A análise do teor extraível dos elementos requer mais cuidados nas condições de armazenamento das amostras do que no caso da análise do teor total.

Este aspeto é importante especialmente nos programas de monitorização dos solos, na medida em que há a necessidade de armazenar as amostras colhidas num dado período e a possibilidade de as reanalisar posteriormente. É também importante no caso da produção e comercialização dos materiais de referência, uma vez que alterações dos resultados analíticos não devem poder ser atribuídas à instabilidade do material.

Vários trabalhos foram publicados sobre o efeito da temperatura de armazenamento das amostras sobre o teor de elementos vestigiais extraídos por sais neutros ou agentes complexantes, associados, geralmente, à produção de MRC, pois é um dos estudos obrigatoriamente efetuado. Normalmente são ensaiadas as temperaturas correspondentes ao congelamento das amostras (-18 ou -20 °C), refrigeração a 4 °C, temperatura ambiente (cerca de 20 °C) e temperatura máxima de secagem das amostras ao ar (+40 °C). Existem, no entanto, estudos em que são avaliadas temperaturas muito mais elevadas embora, na prática, pouco realistas. A duração desses estudos, quando associados à produção de MRCs, é geralmente 12 a 24 meses.

A maior parte dos estudos são feitos na altura de preparação dos materiais de referência, mas têm também muito interesse os estudos de estabilidade que vão sendo periodicamente efetuados aos MRC, já durante a fase de comercialização, por parte dos organismos responsáveis por esses materiais de referência.

- Quevauviller *et al.* (1998) estudaram a estabilidade dos elementos vestigiais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn num solo calcáreo, de textura argilo-limosa e contaminado com metais pesados, a certificar para a extração através do EDTA 0,05 M a pH 7 e do DTPA (BCR-600). O solo foi armazenado durante 18 meses a -20 °C, +20 °C e +40 °C. Os referidos autores concluíram que, para os dois métodos, deveriam ser evitadas temperaturas de armazenamento superiores a +20 °C;
- Houba & Novozamsky (1998) estudaram o efeito da temperatura (-18 °C, 4 °C, temperatura ambiente, 40 °C e 70 °C) e do tempo de armazenamento de dois solos (até 6 meses no solo ácido e até 24 meses no solo calcáreo), determinando vários parâmetros (pH, N-NO₃, N-NH₄⁺, N solúvel total, P, Na, K, Mg e C orgânico solúvel) no extrato obtido com CaCl₂ 0,01 M. Observaram um aumento nítido do C orgânico solúvel com a temperatura (40 e 70 °C) e o tempo de armazenamento o que, associado a alterações no teor de N solúvel total, sugere que as propriedades físicas da M.O. nos solos secos ao ar

se alteram com o tempo e a temperatura de armazenamento. Afirmam, ainda, que esse aumento do material orgânico solúvel pode vir a influenciar as capacidades extrativas de soluções salinas fracas e não tamponadas como o CaCl_2 , especialmente no que diz respeito aos íons metálicos capazes de formar complexos orgânicos solúveis. Assim, recomendam que as amostras de terra para a análise de nutrientes facilmente extraíveis devem ser armazenadas a baixas temperaturas, pelo menos 4 °C. Esta recomendação foi incorporada na norma ISO 18512:2007, relativa ao armazenamento das amostras de terra, na parte respeitante aos metais pesados extraídos por soluções fracas;

- Rauret *et al.* (2001), no relatório que elaboram sobre a preparação do solo certificado BCR-700, não recomendam a congelação, dado que num estudo anterior (Quevauviller *et al.*, 1997a) houve suspeitas de que o descongelamento provocava alterações na fração extraível dos elementos vestigiais;
- Pueyo *et al.* (2005) estudaram a estabilidade dos elementos vestigiais Cd, Cu e Zn extraídos pelo CaCl_2 0,01 M num solo contaminado, com teores baixos de carbono orgânico (1,0 %). O solo foi armazenado durante 24 meses a +20 e +40 °C. A temperatura de 40 °C não teve efeito na extração de Cd, mas o mesmo já não se verificou no Cu e no Zn, pelo que aconselham que não seja ultrapassada a temperatura de +20 °C;
- Traub & Scharf (2001) estudaram a estabilidade dos elementos vestigiais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn extraídos pelo NH_4NO_3 1 M num solo arenoso com teores muito elevados de carbono orgânico (20 %), armazenado durante um período de 18 meses a -20 °C, +4 °C, +20 °C e +40 °C. Estudaram, também, o efeito da esterilização do solo. Afirmam que a secagem da amostra ao ar é suficiente para prevenir a alteração da amostra pelos microrganismos do solo, pois não observaram alterações, ao longo do tempo, no número de unidades formadoras de colónias (quer de fungos, quer de bactérias), mesmo nas amostras não esterilizadas e armazenadas a 20 e 40 °C. Concluem, também, que o armazenamento a 40 °C aumenta significativamente o teor de todos os elementos estudados e extraídos pelo NH_4NO_3 1 M, sendo esse efeito mais marcado no caso do Cu e Cr, o que parece resultar de alterações que ocorrem no estado da M.O. do solo. A sua degradação ocorre não tanto pela ação dos microrganismos (cuja atividade é eficazmente reduzida pela secagem da amostra), mas sim pela degradação térmica. De facto, com o aumento da temperatura de armazenamento, observou-se um aumento no teor de carbono orgânico total nos extratos de NH_4NO_3 1 M, mais elevado no solo esterilizado. Segundo os referidos autores, a esterilização do solo levará à destruição de algumas ligações químicas da M.O. e os compostos resultantes são colocados em solução pelo NH_4NO_3 1 M. Assim, a esterilização não só não é necessária como, para a mesma temperatura, aumenta o teor dos elementos vestigiais extraídos por esta solução. Por fim, afirmam que se devem evitar temperaturas acima de 20 °C e, preferencialmente, armazenar as amostras a 4 °C.

Em resumo, no caso dos elementos vestigiais extraídos por soluções fracas, parece existir consenso sobre a necessidade de serem evitadas temperaturas acima dos 20 °C. A refrigeração, no escuro, é importante no caso do armazenamento das amostras por longos períodos de tempo, como preconiza a Norma ISO 18512:2007.

2.2.3.10. Tempo de armazenamento das amostras de terra

A norma ISO 18512:2007 indica o período máximo de armazenamento das amostras de terra para diferentes condições de armazenamento e consoante os parâmetros que se tenciona analisar no futuro. No caso dos metais pesados a indicação dada é a constante na Tabela 2.44.

Tabela 2.44 - Duração máxima de armazenamento das amostras de terra destinadas à análise da fração total ou móvel dos metais pesados, em função das condições de armazenamento (adaptado da Norma ISO 18512:2007)

| | Referência a norma ISO | Seca | | Húmida | | |
|--------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | Temp. ambiente | 4 °C | 4 °C | -18 °C | -80 °C |
| Fração total | ISO 11466 | 30 anos ¹ | 30 anos ¹ | 6 meses ¹ | 10 anos ¹ | 30 anos ¹ |
| Fração móvel | - | 1 ano | 1 ano | 1 mês | se | se |

¹ parecer de peritos, sem comprovação experimental; se – sem experiência;

Esta norma é bastante cautelosa na duração das amostras destinadas à análise da fração móvel (disponível) dos metais pesados. Os resultados experimentais apontam para durações superiores, variando no entanto, com a metodologia analítica. Referimos, em seguida, alguns desses estudos.

Com base num estudo efetuado com 70 amostras de terra de textura arenosa e franca, Smilde *et al.* (1992), do *Institute for Soil Fertility Research* de Haren, Países Baixos, afirmam que o armazenamento das amostras de terra secas ao ar durante alguns anos não teve qualquer efeito na reprodutibilidade da extração do Cd e do Zn do solo, com CaCl₂ 0,1 M. Não referem o número de anos durante os quais as amostras estiveram armazenadas.

Ure *et al.* (1993) estudaram a estabilidade, durante o período de um ano, dos teores de microelementos no solo, extraídos por vários extratantes, nomeadamente EDTA 0,05 M, ácido acético 0,43 M, CaCl₂ 0,1 M e acetato de amónio 1 M. Concluíram que a estabilidade temporal desses teores apenas era aceitável para o EDTA 0,05 M e o ácido acético:

- Os teores de Cd, de Cr, de Cu, de Fe, de Mn, de Pb e de Zn, extraídos pelo EDTA 0,05 M, são estáveis por um período de 1 a 3 anos;
- Os teores de Cd, de Cu, de Fe, de Pb e de Zn, extraídos pelo ácido acético 0,43 M, são relativamente estáveis, mas mais variáveis com o tempo, do que se extraídos pelo EDTA;
- Os teores extraíveis pelo acetato de amónio 1 M pH 7 são estáveis para o Cd e Ni, relativamente estáveis para o Pb e Zn, mas instáveis para o Cu, Cr, Fe e Mn.
- Os extratos de cloreto de cálcio não se mantêm estáveis ao longo do tempo, ou a técnica de FAAS não foi suficientemente sensível para determinar, com precisão, os baixos teores dos elementos vestigiais naqueles extratos (aspeto que se considera poder ter contribuído fortemente para os resultados obtidos).

Ure *et al.* (1993) salientam, no entanto, que alguma da variabilidade observada, quando se comparam resultados distanciados no tempo, será devida a eventuais mudanças de técnicos de laboratório, das técnicas analíticas, da temperatura de extração, da velocidade de rotação do

agitador e da estabilidade dos padrões. Devido a estas razões, em certas redes de monitorização dos solos – como é o caso da suíça – os resultados analíticos das amostras do inventário mais recente são comparados com os das amostras dos inventários anteriores que são novamente analisadas, em simultâneo.

Relativamente à extração com NH_4NO_3 1 M, a realização periódica dos testes de estabilidade, realizados em três solos certificados comercializados na Alemanha pelo BAM (*Federal Institute for Materials Research and Testing*) permitiu verificar que, nesses solos (preparados em 2002 e com início de comercialização em 2005), os teores de As, de Cd e de Cu excederam os limites de tolerância especificados em 2009, nas amostras conservadas a 40 °C, e em 2010, nas amostras conservadas a 22 e 20 °C, sendo então estes MRCs retirados do mercado.. A sua estabilidade quanto àqueles elementos foi, assim, de seis anos, nas amostras conservadas a 40 °C, e sete anos, nas conservadas a 22 e 20 °C (Scharf, 2010).

A estabilidade do solo ao longo do tempo, no que diz respeito aos teores extraíveis pelo EDTA 0,05 M e ácido acético (não 0,43 M, mas 0,11 M), foi confirmada por Rauret *et al.* (2000) para um período de três anos, no caso do solo certificado BCR-483. Este solo e o BCR-484, ambos preparados em 1991 no âmbito do programa SMTP (ex-BCR) (Quevauviller *et al.*, 1997c) e ambos com teores certificados de alguns elementos para a extração por EDTA e por ácido acético, continuam à venda pelo *Institute for Reference Materials and Measurements* (IRMM, do JRC) 20 anos após a sua produção, o que denota uma estabilidade notável. Também o BCR-700, rico em matéria orgânica e também com teores certificados para a extração por EDTA e ácido acético, se encontra ainda à venda, 14 anos passados sobre a sua preparação, em 1998 (Rauret *et al.*, 2001).

Situação semelhante ocorre com o solo de referência MAT-SL-0105 destinado ao controlo de qualidade da análise dos elementos vestigiais extraídos com água-régia e com CaCl_2 0,01 M. Preparado entre 2000 e 2004 (Pueyo *et al.*, 2005), encontra-se à venda doze anos após o início da sua comercialização.

Em síntese:

- São variados os fatores de carácter analítico que podem influenciar o resultados da análise química do teor de elementos vestigiais disponíveis no solo e, consequentemente, a comparabilidade desses resultados com os de outros estudos empregando a mesma solução extratante;
- Este facto, sobejamente conhecido, mas difícil de ser minimizado, chama a atenção para a necessidade de os estudos publicados reportarem os aspetos essenciais da metodologia seguida. Tal não acontece em muitos dos trabalhos consultados, o que também tem contribuído, na nossa opinião, para a diversidade de procedimentos analíticos existentes com uma mesma solução extratante. No entanto, observa-se nos estudos mais recentes uma maior preocupação não só por este facto como pelo reportar do controlo de qualidade analítica levado a cabo durante a investigação;
- Continua a ser premente a harmonização dos procedimentos analíticos, considerando-se importante que, quando existe uma norma, esta seja seguida o mais

fielmente possível. O trabalho levado a cabo nos anos 90 com o programa SMTP foi relevante nesta área, mas carecia de ser continuado;

- A análise de solos de referência certificados para uma dada metodologia é considerada muito importante. No entanto, na pesquisa efetuada observou-se uma grande escassez de materiais de referência para os diferentes métodos de extração da fração disponível de elementos vestigiais. Esses materiais revelam-se essenciais na validação dos métodos analíticos, mas apresentam custos de produção, certificação e armazenamento que facilmente excedem 1 milhão de Euros por material (Cornelis *et al.*, 2001). A grande variabilidade de metodologias de avaliação da disponibilidade ambiental dos elementos vestigiais dificulta a produção destes materiais, pelo reduzido número de utilizadores espectáveis de um dado material de referência;
- Revela-se como igualmente importante a participação em interlaboratoriais abarcando a metodologia estudada. Mas também não há muitos interlaboratoriais abarcando este tipo de metodologias. Destaca-se, neste aspeto o interlaboratorial WEPAL, coordenado pela universidade de Wageningen, não só pelo número de laboratórios participantes como pela grande variedade de parâmetros analisados na área da fertilidade e da contaminação do solo.

2.2.4. Funções de regressão multivariada para estimação do Cd disponível para as plantas

Os modelos de regressão que pretendem traduzir a relação entre a disponibilidade de um dado elemento no solo e o teor desse elemento extraído por um determinado método são, frequentemente, melhorados pela inclusão, como variáveis independentes, de outros parâmetros do solo.

O pH é a variável independente mais frequentemente incorporada nos modelos de regressão, refletindo o efeito da competição dos catiões ácidos com os catiões metálicos pelos locais de adsorção (Soon & Abboud, 1993; McLaughlin *et al.*, 2000), seguida da matéria orgânica. Mas, consoante as condições edafoclimáticas, outros parâmetros podem ser mais importantes. McLaughlin *et al.* (2000) lembram, como exemplo, que nos solos de regiões áridas a salinidade do solo pode ser mais importante que o pH, aspeto já abordado neste trabalho (p.21).

De um modo geral são considerados dois grupos de funções de regressão para estimar os valores de Cd do solo disponível para as plantas:

- No primeiro grupo, não se contempla a análise do teor de Cd, ou outro elemento vestigial, na planta, procurando apenas obter uma relação entre o teor disponível (normalmente na solução do solo) e o teor total no solo, associando parâmetros do solo como variáveis independentes. Pretende-se, assim, avaliar a disponibilidade do elemento vestigial para a generalidade das culturas agrícolas e/ou organismos do solo, ou mesmo a sua mobilidade para fora do perfil do solo e, portanto, o risco ambiental que ele coloca a curto e médio prazo;

- No segundo grupo, procura-se estabelecer a relação entre os valores de Cd numa determinada cultura ou grupo de culturas e os teores de Cd no solo, seja o considerado disponível, seja o total ou pseudototal, incluindo também na função um ou mais parâmetros como variáveis independentes.

Nesta secção abordar-se-á, em primeiro lugar, estes dois tipos de funções, mencionando-se de seguida, de forma breve, as funções de transferência que permitem relacionar as frações do Cd total, pseudototal e “reativa” do solo, dado que o teor de Cd nas plantas, ou o disponível no solo, é relacionado umas vezes com o $[Cd_{tot}]$, outras com o $[Cd_{pseudototal}]$ e outras, ainda, com o $[Cd_{reativo}]$. Por fim, serão mencionadas as relações obtidas com os valores de pH resultantes de diferentes formas de determinação, conforme proposto nas funções de transferência apresentadas pelos diversos autores.

2.2.4.1. Funções de regressão entre o teor disponível de Cd e o teor total associado a vários parâmetros do solo

Relativamente a este tipo de funções, um dos seus objetivos é, assumindo que um determinado método de análise do teor extraível de Cd estará bem relacionado com o teor na planta, estimar essa disponibilidade a partir de bases de dados já existentes que incluam o teor total desse elemento, bem como outras características do solo, reunindo, frequentemente, dados de centenas ou milhares de amostras, sem necessitar de mais análises ou novas amostragens (Rieuwerts *et al.*, 2006).

Recentemente, foram publicados alguns trabalhos onde são abordados diferentes modelos utilizados neste tipo de estudos (modelos mecanísticos e modelos empíricos), a sua derivação, vantagens, limitações, aplicação a outros conjuntos de dados para lá dos considerados na sua obtenção, etc. O primeiro trabalho, publicado por Bonten *et al.* (2008) é dedicado aos modelos mecanísticos. Outros dois (Groenenberg *et al.*, 2010 e de Vries *et al.*, 2011) abordam essencialmente os modelos empíricos e o mais recente compara os dois tipos de modelos (Groenenberg *et al.*, 2012).

Os modelos designados por mecanísticos tiveram uma grande evolução nos últimos 15 anos permitindo, atualmente, combinar vários modelos avançados de cálculo da adsorção dos elementos vestigiais às diferentes fases reativas do solo (M.O., DOC, argila, sesquióxidos) (Bonten *et al.*, 2008; Groenenberg *et al.*, 2010). Como exemplo de modelos de adsorção às diferentes fases do solo, Bonten *et al.* (2008) e Groenenberg *et al.* (2012) referem o modelo NICA-Donnan (Kinniburgh *et al.*, 1999) e o modelo WHAM, que descrevem a adsorção dos elementos metálicos à M.O. do solo e à fração solúvel da mesma (Tipping, 1998), o modelo Donnan que descreve a adsorção dos elementos à superfície da argila e o modelo de duas camadas (“*two layer model for hydrous ferric oxide*”), de Dzombak & Morel (1990), que descreve a complexação dos elementos metálicos aos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio.

Os modelos mecanísticos necessitam de ser alimentados com um número elevado e variado de dados (como a concentração de uma série de cátions, aniões e carbono orgânico na solução do solo) e implicam um bom conhecimento dos fenómenos complexos que são modelados. Muitas vezes, esses dados não se encontram disponíveis para além de que os processos de adsorção no solo ainda não são completamente conhecidos. No entanto, ao procurarem modelar os processos que ocorrem no solo, nomeadamente tendo em conta a interação entre os vários elementos, apresentam a vantagem de poderem ser aplicados a um conjunto mais alargado de condições edafoclimáticas (Bonten *et al.*, 2008; de Vries *et al.*, 2011, Groenenberg *et al.*, 2012). São, assim, boas ferramentas de investigação ao permitirem modelar fenómenos em condições para as quais os modelos empíricos não foram desenvolvidos (como, por exemplo, a drenagem ácida em minas), ou simular o efeito da alteração das condições iniciais (na previsão do efeito da fertilização fosfatada sobre a solubilidade dos elementos vestigiais, por exemplo) (Groenenberg *et al.*, 2012).

Na opinião de Groenenberg *et al.* (2010) e de Vries *et al.* (2011), os modelos empíricos apresentam a vantagem de não exigirem condições tão avançadas do ponto de vista informático, requererem menos dados de base e não obrigarem uma compreensão profunda dos processos envolvidos. Estes modelos empíricos procuram prever o teor do elemento vestigial na solução do solo, ou no extrato aquoso, ou extraído por uma solução salina neutra (designado genericamente de $[Me_{\text{dissolvido}}]$) ou, ainda, o teor do ião livre $[Me^{x+}]$ através de uma função de transferência que engloba o(s) parâmetro(s) que controlam o comportamento desse elemento no solo: teor total (ou pseudototal), o pH e a M.O. (seja a M.O. sem discriminação das suas frações, seja a fração em solução, avaliada pelo DOC). Numa relação complexa como esta, procura-se que a função obtida seja o mais simples possível, como exemplificam McBride *et al.* (1997) e Sauvé *et al.* (2000a):

$$\log^{44}[Me_{\text{dissolvido}}] = a + b \cdot \text{pH} + c \cdot \log[Me_{\text{tot}}] + d \cdot \log[M.O.] \quad (2.4)$$

McBride *et al.* (1997) procuraram obter relações deste tipo para o Cd, o Cu, o Ni e o Pb, a partir do conjunto de dados obtidos por Gerritse & Van Driel (1984), em 33 solos dos Países Baixos, Reino Unido e França, com contaminação de origem muito variável: $0,1\text{--}90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{tot}}$; $7\text{--}1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cu}_{\text{tot}}$; $6\text{--}1100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Pb}_{\text{tot}}$ e $9\text{--}2400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Zn}_{\text{tot}}$. Gerritse & Van Driel (1984) tinham determinado estes elementos por voltametria de redissolução anódica em extratos de água e sais diluídos (ambos na proporção 1:5 solo: solução), mas McBride *et al.* decidiram utilizar apenas os dados da extração aquosa, a fim de minimizar o efeito do tipo de extração. Excluíram também do grupo dois solos tão contaminados que se supunha poderem ter o complexo de troca saturado com os elementos contaminantes, pelo que a sua solubilidade seria controlada por reações de precipitação e não de adsorção. A relação obtida para o Cd foi a seguinte⁴⁵ ($n=31$, $r^2=0,87^{***}$):

⁴⁴ Tal como no resto desta dissertação, e a não ser que tal seja especificamente mencionado, sempre que se refira logaritmo pressupõe-se que é \log_{10} .

⁴⁵ Para permitir uma maior facilidade de comparação das diferentes funções de transferência consideradas, os diferentes parâmetros serão apresentados sempre na mesma ordem (pH, Cd_{tot} , M.O., etc.), embora nem sempre seja esta a ordem por que foram apresentados nos artigos originais.

$$\log[\text{Cd}_{\text{ea}}] = 3,62 - 0,50 \cdot \text{pH} + 0,96 \cdot \log[\text{Cd}_{\text{tot}}] - 0,45 \cdot \log[\text{M.O.}] \quad (2.5)$$

em que $[\text{Cd}_{\text{ea}}]$ é expresso em $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, o pH, crê-se, é medido no extrato aquoso, $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ é expresso em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, e $[\text{M.O.}]$ é expresso em $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Nesta relação, quer o pH quer o Cd_{tot} apresentavam coeficientes de regressão altamente significativas ($p \leq 0,001$), sendo o da M.O. apenas significativo ($p \leq 0,05$).

Numa abordagem semelhante, Sauvé *et al.* (2000b) avaliaram o teor de Cd na solução de 64 solos com contaminação antiga e determinaram, nessa solução, a atividade do Cd^{2+} , por DP-ASV. Procuraram, depois, estudar quais os parâmetros do solo que estariam melhor relacionados com aqueles teores de Cd. Os 64 solos tinham diferentes tipos de ocupação (agrícola, florestal e urbana) e provinham de 18 locais diferentes dos EUA e Canadá. A solução do solo foi obtida por extração com KNO_3 0,01 M (na proporção 1:2 solo: solução), seguida de centrifugação. Afirmam que o nitrato de potássio é usado, em vez da extração aquosa, em parte para manter uma força iônica mínima e constante, necessária a uma boa reprodutibilidade nas determinações por DP-ASV e esclarecem que tiveram em conta as pequenas quantidades formadas do catião CdNO_3^+ , ao fazer os cálculos da especiação do Cd. Na solução do solo, além do Cd^{2+} (10^{-10} a 2×10^{-7} M) e do teor total de Cd ($0,03$ - $182 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ Cd), determinaram também o pH (2,5-8,1), a C.E. e o DOC ($1,5$ - $12 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ C). No solo, analisaram a M.O. (1,4-18,6%) e o Cd_{tot} ($0,1$ - $38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Estes autores obtiveram uma boa relação entre o $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ e o $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$, incluindo o pH da solução (pH_{ss}) como variável explicativa ($r^2=0,76$, $p \leq 0,001$):

$$\log[\text{Cd}_{\text{ss}}] (\pm 0,41) = 3,23(\pm 0,28) - 0,54(\pm 0,04) \cdot \text{pH}_{\text{ss}} + 0,77(\pm 0,07) \cdot \log[\text{Cd}_{\text{tot}}] \quad (2.6)$$

em que $[\text{Cd}_{\text{ss}}]$ está expresso em $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ e $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e, entre parêntesis, se apresenta o valor do erro padrão. Os coeficientes de regressão eram todos altamente significativos ($p \leq 0,001$). Embora a M.O. no solo não contribuísse significativamente para melhorar esta relação, os referidos autores salientam que a complexação do Cd com a M.O. dissolvida é relevante e é necessário ter em conta os complexos orgânicos na especiação do Cd na solução do solo.

De igual modo, o pH da solução do solo e o teor total de Cd explicavam uma proporção significativa da atividade do ião Cd^{2+} [$\text{p}(\text{Cd}^{2+})$] ($r^2=0,70$, $p \leq 0,001$) (Sauvé *et al.*, 2000a)⁴⁶:

$$\log[\text{p}(\text{Cd}^{2+})] (\pm 0,52) = -5,14(\pm 0,36) - 0,61(\pm 0,06) \cdot \text{pH}_{\text{ss}} + 0,79(\pm 0,09) \cdot \log[\text{Cd}_{\text{tot}}] \quad (2.7)$$

em que $[\text{pCd}^{2+}]$ está expresso em $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ e $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Cada um dos parâmetros contribui para a relação de uma forma altamente significativa ($p \leq 0,001$). Afirmam que a inclusão do DOC melhoraria esta relação apenas em 2%, pelo que, embora tenha influência na atividade do Cd^{2+} , optaram por não o incluir.

Tipping *et al.* (2003) avaliaram a partição do Cd, do Cu, do Pb e do Zn entre a fase sólida e a solução do solo, nas terras altas de Inglaterra e do País de Gales, e procuraram prever quais os

⁴⁶ No seu artigo, Sauvé *et al.* (2000b) indicam a equação no seguinte formato: $\text{p}(\text{Cd}^{2+}) (\pm 0,52) = 5,14(\pm 0,36) + 0,61(\pm 0,06) \cdot \text{pH}_{\text{ss}} - 0,79(\pm 0,09) \cdot \log(\text{Cd}_{\text{tot}})$, com as unidades de pCd^{2+} equivalentes a $-\log(M)$. De Vries *et al.* (2011) apresentam esta equação de forma mais simples tendo sido esta a que se apresenta.

fatores que melhor permitiriam prever o teor desses elementos na solução do solo. Para isso, amostraram a camada superficial (0-5 cm) de 98 solos orgânicos de chareira (M.O., avaliada por perda por ignição, entre 9,0-97,8%), representativos dessa região e majoritariamente não contaminados ($[Cd_{tot}]^{47}$ 0,1-44,9 mg·kg⁻¹, mediana 0,5 mg·kg⁻¹). Na solução do solo, obtida através de lisímetros Rhizon, analisaram o pH (3,7-8,3), o DOC (5-500 mg·l⁻¹), os teores totais de Cd, de Cu, de Pb e de Zn, por ICP-MS, calculando o respectivo $ião$ livre, com base no modelo de especiação de equilíbrio WHAM, versão 6. Os autores não apresentam os teores destes elementos mas, a partir da figura que apresentam, observa-se que em mais de 70% dos solos, o teor de Cd na solução era inferior a 1 µg·l⁻¹. Ivezic *et al.* (2012), analisando os dados de Tipping *et al.* (2003), afirmam que o $[Cd_{ss}]$ deste estudo variava entre ≈0,1 e 45 µg·l⁻¹. Os referidos autores observaram que, relativamente ao Cd, existia uma relação muito significativa ($p \leq 0,01$), mas com coeficiente de determinação relativamente baixo ($r^2=0,55$), entre o seu teor total na solução do solo e o teor extraído por HNO₃ 0,43 M, quando associado à perda por ignição (LOI), ao pH da solução do solo e ao DOC nessa solução:

$$\log[Cd_{ss}] = -0,31 - 0,20 \cdot pH_{ss} + 0,78 \cdot \log[Cd_{HNO_3}] - 0,61 \cdot \log[M.O.] + 0,28 \cdot \log[DOC] \quad (2.8)$$

em que $[Cd_{ss}]$ está expresso em µmol·l⁻¹, $[Cd_{HNO_3}]$ em µmol·g⁻¹, $[M.O.]$ em % e $[DOC]$ em mg·l⁻¹.

Todas as variáveis contribuem muito significativamente ($p \leq 0,01$) para a regressão.

Aqueles autores estabeleceram ainda uma outra relação entre o $ião$ livre Cd²⁺ na solução do solo e aqueles parâmetros, mas retirando o DOC, com um coeficiente de determinação mais elevado ($r^2=0,76^{**}$):

$$\log[Cd^{2+}] = +2,63 - 0,42 \cdot pH_{ss} + 0,97 \cdot \log[Cd_{HNO_3}] - 0,69 \cdot \log[M.O.] \quad (2.9)$$

sem indicarem as unidades de expressão do $[Cd^{2+}]$ (deduz-se que estarão em µmol·l⁻¹). Todas as variáveis contribuem muito significativamente ($p \leq 0,01$) para a regressão.

Meers *et al.* (2005b) procuraram avaliar se os valores limite estabelecidos na Bélgica para o Cd_{AR} no solo, em função do seu teor de M.O. e argila, estariam bem relacionados com o teor de Cd na solução. Pretendiam, ainda, caso não se verificasse aquela relação, avaliar que outros parâmetros seriam mais adequados para estimar esse teor de Cd. Para o efeito, em 29 solos (11 dos quais derivados de sedimentos dragados), analisaram o pH(H₂O) (3,6 a 8,2), pH(KCl), M.O. (0,9 a 12,8%), C.E., carbonatos (0,0 a 26,6%), textura (arenosa a limo-argilosa) e Cd_{AR} (variando entre 0,2 a 41,4 mg·kg⁻¹). Recolheram, com lisímetros Rhizon, a solução dos vários solos. Determinaram nela o teor de uma série de aniões e catiões, sendo o Cd determinado por GFAAS. Os referidos autores incidiram a sua análise na mobilidade do Cd para fora do sistema solo, procurando avaliar em que condições o $[Cd_{ss}]$ era superior a 5 µg·l⁻¹, valor-limite estabelecido para as águas subterrâneas pela legislação belga. Na ausência de valor-limite para o $[Cd_{ss}]$, os autores assumiram que, se esse for superior a 5 µg·l⁻¹ Cd, existem fortes probabilidades de nas águas

⁴⁷ Tipping *et al.* (2003) não informam da análise do teor de Cd_{tot}, apenas do teor “reativo” (HNO₃ 0,43 M). No entanto, mais tarde Groenenberg *et al.* (2010), ao utilizarem o conjunto de dados de Tipping *et al.*, informam sobre os valores daquele parâmetro no estudo original. Também Ivezic *et al.* (2012) informam que nos solos do estudo de Tipping *et al.* o Cd_{tot} variava sensivelmente entre 0,1-50 mg·kg⁻¹.

subterrâneas ser excedido aquele limite legal. Observaram que, em cinco solos, o $[Cd_{AR}]$ se encontrava dentro do limite legal mas, na solução do solo, era excedido o valor de $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd. Por outro lado, seis solos derivados de sedimentos dragados seriam considerados contaminados com Cd, mas tinham um $[Cd_{ss}]$ inferior a $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd. Nas condições experimentais deste estudo, observaram que o $[Cd_{ss}]$ e a M.O. não se encontravam relacionados, ao contrário de outros parâmetros, especialmente o $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$. Deste modo, propuseram várias equações de regressão, a mais simples das quais era a seguinte ($r^2=0,81$, sem indicarem significância):

$$\log[Cd_{ss}] = 3,84 - 0,506 \cdot \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) + 0,820 \cdot \log[Cd_{AR}] \quad (2.10)$$

em que $[Cd_{ss}]$ está expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ e $[Cd_{AR}]$ em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Em termos de risco, Meers *et al.* (2005b) afirmam que, no estudo feito:

- Solos neutros a pouco alcalinos, com $[Cd_{AR}]$ até $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ apresentavam baixo risco de ser excedido o valor de $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd na solução do solo;
- Nos solos com $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ entre 5 e 7, esse risco também era baixo quando o $[Cd_{AR}]$ era inferior a $2\text{-}5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- Nos solos mais ácidos, especialmente com $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) < 4$ teores baixos de Cd_{AR} levavam a valores elevados de Cd_{ss} .

Meers *et al.* (2005b) relacionam os dados obtidos no seu estudo com os de outros autores, obtendo boas correlações com os dados apresentados por Tipping *et al.* (2003) e Sauvé *et al.* (2000b). Concluem, também, que na avaliação da qualidade do solo, o teor total, ou pseudototal do elemento, deveria ser complementada com indicadores adicionais de mobilidade dos metais e consequente risco ecotoxicológico. Consideram que uma boa aproximação seria possível com a utilização do valor do pH do solo, dado que este parâmetro, para além do Cd_{tot} , foi o que apresentou maior influência na mobilidade do Cd. Afirmam que Sauvé *et al.* (2000b) também obtiveram uma correlação muito semelhante. Ressalam, no entanto, a necessidade de aprofundar o estudo efetuado, dado que o número de solos e sedimentos com que trabalharam (29) é insuficiente para estabelecer uma equação de utilização mais alargada.

Com base no mesmo grupo de solos, dois anos mais tarde, Meers *et al.* (2007a) fazem uma comparação de 13 métodos de extração do teor de Cd: (1) solução do solo extraída com lisímetros Rhizon; (2) NaNO_3 0,1 M; (3) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M; (4) CaCl_2 0,01 M; (5) NH_4NO_3 1 M; (6) HOAc 0,11 M; (7) NH_4OAc 1 M a pH 7,0; (8) AAAC-EDTA; (9) HCl 0,1 M; (10) HNO_3 0,5 M; (11) MgCl_2 1 M; (12) DTPA e (13) água-régia. Tal comparação teve um carácter analítico, sem ensaios com plantas. Com base nos resultados obtidos, propõem várias funções de transferência para o cálculo do teor de Cd extraído por alguns daqueles métodos, em função do $[Cd_{AR}]$ e de alguns parâmetros do solo que melhor explicavam a variação do Cd extraível para aquele grupo de solos belgas. Os referidos autores observam que Cd extraível através dos extratantes mais fortes poderia ser estimado apenas a partir do Cd_{AR} . Já no caso dos extratantes mais fracos, [(1) a (5)] o Cd_{AR} era insuficiente, sendo necessários acrescentar à equação, como variáveis independentes, o pH do solo e/ou a CTC para obter uma boa estimativa.

A Tabela 2.45 mostra as funções de transferência estabelecidas por aqueles autores para a estimação dos teores de Cd extraído através da aplicação de diversos extratantes.

Tabela 2.45 - Funções de transferência para a estimação do teor de Cd extraído por vários métodos a partir do $[Cd_{AR}]$ e de certos parâmetros do solo, obtidas a partir de 28 solos belgas, não contaminados a contaminados (Meers *et al.*, 2007a).

| log-Cd ext | a | b·pH(H ₂ O) | c·log[Cd _{AR}] | d·log·[CTC] | r ² | se _y | Eq. |
|-----------------------------------|--------------|------------------------|--------------------------|--------------|----------------|-----------------|--------|
| CaCl ₂ | 2,97 ± 0,43 | -0,71 ± 0,06 | 1,14 ± 0,09 | | 0,90 | 0,363 | (2.11) |
| 0,01 M | 0,17 ± 0,36 | | 0,96 ± 0,15 | -1,83 ± 0,31 | 0,74 | 0,580 | (2.12) |
| | 2,91 ± 0,26 | -0,55 ± 0,04 | 1,13 ± 0,06 | -0,94 ± 0,14 | 0,97 | 0,216 | (2.13) |
| NaNO ₃ | 1,50 ± 0,55 | -0,52 ± 0,08 | 0,80 ± 0,10 | | 0,82 | 0,362 | (2.14) |
| 0,1 M | -0,62 ± 0,21 | | 0,73 ± 0,09 | -1,36 ± 0,19 | 0,84 | 0,338 | (2.15) |
| | 0,76 ± 0,47 | -0,28 ± 0,09 | 0,77 ± 0,08 | -0,85 ± 0,23 | 0,89 | 0,283 | (2.16) |
| NH ₄ NO ₃ | 2,00 ± 0,68 | -0,50 ± 0,10 | 0,98 ± 0,14 | | 0,82 | 0,340 | (2.17) |
| 1 M | 0,22 ± 0,19 | | 0,80 ± 0,09 | -1,45 ± 0,16 | 0,92 | 0,211 | (2.18) |
| | 1,18 ± 0,39 | -0,20 ± 0,07 | 0,87 ± 0,08 | -1,10 ± 0,19 | 0,93 | 0,249 | (2.19) |
| Ca(NO ₃) ₂ | 2,52 ± 0,54 | -0,54 ± 0,09 | 0,83 ± 0,11 | | 0,85 | 0,239 | (2.20) |
| 0,1 M | 0,14 ± 0,15 | | 0,71 ± 0,09 | -1,13 ± 0,14 | 0,90 | 0,201 | (2.21) |
| | 1,17 ± 0,64 | -0,22 ± 0,13 | 0,78 ± 0,09 | -0,75 ± 0,26 | 0,92 | 0,186 | (2.22) |
| NH ₄ OAc | -0,46 ± 0,04 | | 1,04 ± 0,05 | | 0,94 | 0,207 | (2.23) |
| 1 M pH7 | 0,25 ± 0,27 | -0,093 ± 0,031 | 1,06 ± 0,05 | | 0,95 | 0,186 | (2.24) |
| | -0,20 ± 0,12 | | 1,05 ± 0,05 | -0,24 ± 0,10 | 0,95 | 0,191 | (2.25) |
| MgCl ₂ | -0,41 ± 0,06 | | 1,08 ± 0,07 | | 0,94 | 0,207 | (2.26) |
| 1 M | 0,16 ± 0,25 | -0,084 ± 0,038 | 1,10 ± 0,06 | | 0,95 | 0,189 | (2.27) |

Nota: O teor de Cd extraído pelos diversos métodos está expresso em mg·kg⁻¹; O pH(H₂O) foi obtido na proporção 1:5 solo: água; A CTC está expressa em mmol₊·kg⁻¹ (e não nas habituais cmol₊·kg⁻¹); O coeficiente de determinação de todas as FT apresentadas foi, pelo menos, muito significativo ($p \leq 0,01$); se_y – erro padrão da estimativa.

A distribuição do Cd e de outros elementos vestigiais entre a fase sólida e a solução do solo (ou a fração extraída por extratantes suaves) pode ser expressa pelo chamado coeficiente de distribuição⁴⁸ $K_d = [Me_{tot}] / [Me_{dissolvido}]$ em que $[Me_{tot}]$ é o teor total do elemento vestigial (expresso em mg·kg⁻¹) e $[Me_{dissolvido}]$ é o respetivo teor na solução do solo, ou obtido por extração com um sal neutro (expresso em mg·l⁻¹).

Sauvé *et al.* (2000a) afirmam que, embora um pouco simplista, esta razão é fácil de incorporar em diferentes modelos de avaliação de risco, para estimar a mobilidade no sistema solo e/ou a disponibilidade dos elementos vestigiais nos solos contaminados. Acrescentam que o valor de K_d relativo a cada elemento depende das propriedades físicas e químicas do solo.

Aqueles autores apresentam uma compilação de 70 estudos realizados até à data sobre aquela distribuição e procuram obter, para 13 elementos vestigiais, uma regressão linear entre o valor de K_d e dos parâmetros mais importantes do solo. Para o efeito, selecionaram os estudos

⁴⁸ Alguns autores, como Sauvé *et al.* (2000b), designam-no por coeficiente de partição (*Partitioning coefficient*).

que: (i) envolviam solos e não frações minerais específicas; (ii) em que o teor total dos elementos vestigiais era obtido através de digestão ácida e o chamado $Me_{\text{dissolvido}}$ era obtido na solução do solo (por deslocamento ou em lisímetros), ou ainda por extração com água ou soluções salinas neutras. Salientam, no entanto, a relativa variedade de métodos, que foi considerada responsável por uma proporção significativa da variabilidade observada.

Nesta compilação, Sauvé *et al.* (2000a) reuniram valores de K_d do Cd em 830 solos, com a distribuição constante na Tabela 2.46.

A análise da média e da mediana do K_d relativo aos vários elementos, presente na referida tabela, confirma a forte imobilização no solo de certos elementos como o Pb e, no lado oposto, a maior disponibilidade ambiental do Cd, que apresenta os valores mais baixos de K_d .

Tabela 2.46 – Coeficientes de distribuição, K_d (em $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$), relativos ao Cd, Cr, Ni, Pb e Zn obtidos por Sauvé *et al.* (2000a) a partir da compilação de resultados presentes em 70 estudos publicados por diversos autores ($n=n.^{\circ}$ de solos)

| | K_d | | | | | | | n |
|----|--------|--------|----------|---------|--------|---------|---------------------------|-----|
| | Média | s | c.v. (%) | Mediana | Mínimo | Máximo | $\log K_{d-\text{médio}}$ | |
| Cd | 2869 | 12246 | 4,27 | 390 | 0,44 | 192000 | 3,46 | 830 |
| Cr | 14920 | 16899 | 1,13 | 4778 | 125 | 65609 | 4,17 | 64 |
| Cu | 4799 | 9875 | 2,06 | 2120 | 6,8 | 82850 | 3,68 | 452 |
| Ni | 16761 | 45350 | 2,71 | 2333 | 8,9 | 256842 | 4,22 | 139 |
| Pb | 171214 | 304089 | 1,78 | 102410 | 60,6 | 2304762 | 5,23 | 204 |
| Zn | 11615 | 30693 | 2,64 | 1731 | 1,4 | 320000 | 4,07 | 302 |

A variabilidade de K_d do Cd era principalmente explicada pelo valor do pH da solução do solo ($p \leq 0,001$) e, em menor grau mas de forma ainda altamente significativa, pelo teor de carbono orgânico. Sauvé *et al.* (2000a) indicam que a disponibilidade de outros parâmetros físico-químicos (óxidos de ferro, teor de argila, sulfuretos, etc.) era muito variável e inconsistente, pelo que não foram incluídos na análise estatística. Assim, os referidos autores obtiveram as seguintes equações de regressão linear relacionando o valor de K_d do Cd com os valores de outros parâmetros do solo:

- i. Considerando só o pH:

$$\log K_d(\text{Cd}) = -0,60(\pm 0,49) + 0,49(\pm 0,02) \cdot \text{pH}_{\text{ss}} \quad (2.28)$$

$(r^2=0,47***; \text{se}_y=0,71; n=830)$

- ii. Considerando o pH e o carbono orgânico (Corg):

$$\log K_d(\text{Cd}) = -0,65(\pm 0,10) + 0,48(\pm 0,02) \cdot \text{pH}_{\text{ss}} + 0,82(\pm 0,05) \cdot \log[\text{Corg}] \quad (2.29)$$

$(r^2=0,61***; \text{se}_y=0,62; n=751)$

em que $K_d(\text{Cd})$ está expresso em $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $[\text{Corg}]$ em %.

No entanto, embora considerem estes resultados interessantes, aqueles autores referem que é preferível utilizar equações a partir das quais se estime diretamente o $\text{Cd}_{\text{dissolvido}}$. Assim, com base no mesmo conjunto de dados, Sauvé *et al.* (2000a) estabeleceram a seguinte equação de

regressão linear múltipla, entre os valores de $Cd_{dissolvido}$ e os valores de Cd_{total} , de pH e de carbono orgânico do solo:

$$\log[Cd_{dissolvido}] = +3,42(\pm 0,11) - 0,47(\pm 0,02) \cdot pH_{ss} + 1,08(\pm 0,02) \cdot \log[Cd_{tot}] - 0,81(\pm 0,05) \cdot \log[Corg] \quad (2.30)$$

$$(r^2=0,88***; se_y=0,62; n=751)$$

em que $[Cd_{dissolvido}]$ está expresso em $mg \cdot l^{-1}$, $[Cd_{tot}]$ em $mg \cdot kg^{-1}$, o teor de carbono orgânico em % e, entre parêntesis, se apresenta o erro padrão. Todos os coeficientes de regressão são altamente significativos ($p \leq 0,001$). Esta relação apresenta um coeficiente de determinação mais elevado que as anteriores e permite, ainda, obter de imediato a concentração do Cd dissolvido (Sauvé *et al.*, 2000a).

Nos Países Baixos, Römken *et al.* (2004) procuraram obter funções de transferência entre o solo e a solução do solo para uma série de elementos vestigiais (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), com base na análise de 1466 pares de amostras de solo e da solução do solo. Os solos de onde provinham as amostras foram considerados representativos daquele país, abrangendo solos agrícolas e florestais, contaminados e não contaminados. O teor de Cd “reativo”, extraído com HNO_3 0,43 M, variava entre 0,01 e 20,2 $mg \cdot kg^{-1}$ (mediana de 0,44 $mg \cdot kg^{-1}$) e o $[Cd_{ss}]$ entre 0,01 e 1081 $\mu g \cdot l^{-1}$ (mediana 1,8 $\mu g \cdot l^{-1}$). Um dos objetivos pretendidos é que essas funções tivessem uma aplicação a nível nacional, e mesmo internacional, pelo que deveriam ter como variáveis independentes os parâmetros mais importantes para a disponibilidade daqueles elementos e que, simultaneamente, fossem normalmente analisados ao caracterizar o solo. Derivaram modelos para estimar o teor dos vários elementos vestigiais na solução do solo, bem como a atividade do respetivo ião livre nessa solução. Os autores salientam a forte influência do pH sobre a solubilidade dos elementos vestigiais estudados, sendo essa influência maior naqueles elementos que estão predominantemente presentes na forma de complexos inorgânicos, como é o caso do Cd e do Zn e, em menor extensão, do Ni (Römken *et al.*, 2004).

No caso do Cd as duas funções consideradas mais facilmente aplicáveis foram as seguintes:

$$\log[Cd_{ss}] = 5,05 - 0,40 \cdot pH_{ss} + 1,26 \cdot \log[Cd_{HNO_3}] - 0,69 \cdot \log[M.O.] - 0,48 \cdot \log[argila] \quad (2.31)$$

$$(r^2=0,67***; se_y=0,54; n=1466)$$

$$\log[pCd^{2+}] = 5,27 - 0,46 \cdot pH_{ss} + 1,31 \cdot \log[Cd_{HNO_3}] - 0,87 \cdot \log[M.O.] - 0,42 \cdot \log[argila] \quad (2.32)$$

$$(r^2=0,70; se_y=0,53; n=1466)$$

em que $[Cd_{ss}]$ e $[Cd^{2+}]$ estão expressos em $mmol \cdot l^{-1}$, $[Cd_{HNO_3}]$ em $mol \cdot kg^{-1}$ e o $[M.O.]$ está expressa em %, tal como a argila.

Num trabalho de investigação desenvolvido pela Universidade de Aveiro, em colaboração com o centro de investigação holandês Alterra, da Universidade de Wageningen (Rodrigues *et al.*, 2010b,c), foi efetuado um levantamento do teor de Cd e outros 19 elementos potencialmente tóxicos nas frações pseudototal (água-régia), “reativa” (HNO_3 0,43 M) e “disponível” ($CaCl_2$ 0,01 M) da camada superficial (0-15 cm) de 136 solos com ocupação agrícola. Um dos objetivos do estudo foi obter funções de transferência que permitissem estimar o teor disponível de um elevado número de elementos vestigiais (As, Ba, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se e Zn) a partir do

respetivo teor “reativo”, associado a várias características do solo, por forma a permitir uma melhor avaliação do risco ambiental daqueles elementos potencialmente contaminantes. Os autores referem estes solos como sendo de reação ácida a neutra [$\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ 3,1 a 7,0], com teores baixos a médios de Corg (1,1 a 5,3%, médios a muito altos segundo a classificação utilizada no INIAP-LQARS, 2006), um teor de argila entre 7 e 21% e teores muito variáveis de óxidos amorfos de Fe e de Al. O $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ variava entre 0,1 e 3,7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, o $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$ entre 0,027 e 1,4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ entre 0,001 e 0,44 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Rodrigues *et al.* (2010b) indicam que, para a maioria dos 19 elementos analisados, o teor extraível com CaCl_2 0,01 M poderia ser satisfatoriamente previsto a partir do teor extraído pelo HNO_3 0,43 M, associado ao pH, ao Corg e à argila. Para cada elemento estudado, os autores apresentam duas funções de transferência: uma com aqueles parâmetros principais e outra – designada de FT expandida – com a inclusão de outros parâmetros que melhoravam a relação, embora tornassem mais complexa a função. No caso do Cd, as funções de transferência propostas foram as constantes na Tabela 2.47.

Tabela 2.47 - Funções de transferência obtidas para a estimação do teor de Cd extraído pelo CaCl_2 0,01 M $\{\log[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]\}$, expresso em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a partir do respetivo $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$ e dos valores de certas características do solo, num conjunto de 136 solos com ocupação agrícola, não contaminados a contaminados, de Portugal Continental (Rodrigues *et al.*, 2010b)

| a | b | c | d | e | r^2 | se_y | Eq. |
|-----|-------------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|-------|---------------|--------|
| | $(\text{pH}_{\text{CaCl}_2})$ | $\log[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$ | $\log[\text{Corg}]$ | $\log[\text{Al}_{\text{am-ox}}]$ | | | |
| 1,8 | -0,43 | 1 | -0,95 | | 0,80 | 0,28 | (2.33) |
| 2 | -0,44 | 1,1 | -0,78 | -0,63 | 0,82 | 0,26 | (2.34) |

Nota: (1) O n.º de casas decimais dos coeficientes está tal como foi o indicado pelos autores; (2) Todos os coeficientes são altamente significativos ($p \leq 0,001$); (3) $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$ está expresso em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $[\text{Corg}]$ em %, $[\text{Al}_{\text{am-ox}}]$ em $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$;

Rodrigues *et al.* (2010b) compararam as equações de regressão obtidas com as funções apresentadas por outros autores. Referem que, apesar das diferenças de resultados obtidos, em consequência das diferentes metodologias de obtenção dos teores disponíveis ou solúveis do Cd e dos outros parâmetros do solo, o coeficiente de regressão do pH das diversas FT consideradas é da mesma ordem de grandeza ($\approx -0,4$) do obtido nas suas equações, o que sugere uma influência semelhante do pH, independentemente das condições edafoclimáticas. Dos modelos empíricos comparados, o proposto por Sauvé *et al.* (2000a) (eq. 2.30) foi o que mais se aproximou do modelo desenvolvido por Rodrigues *et al.* (2010b), quando aplicado aos dados dos solos portugueses, tendo obtido um $r^2=0,80$, no caso do Cd.

Em 2011 é apresentado um outro trabalho de investigação levado a cabo no nosso País, também por uma equipa da Universidade de Aveiro (Rocha *et al.*, 2011). Um dos objetivos desse estudo era avaliar se o teor, na solução do solo, do Cd e de um número alargado de outros elementos vestigiais podia ser estimado a partir do teor total ou do teor “reativo” associado a outras características do solo. Para isso, amostraram a camada superficial (0-15 cm) de 10 solos: um não contaminado, três com contaminação de origem industrial e seis com contaminação de

origem mineira. Os solos apresentavam pH(CaCl₂) entre 4,0 a 7,0 e Corg entre 1,6 a 4,4%. Os teores das várias frações de Cd foram apresentados na p. 47. Tal como Sauvé *et al.* (2000a) – que utilizou dados de Cd_{dissolvido} obtido quer na solução do solo quer em extratos aquosos quer, ainda, em extratos de soluções salinas neutras - Rocha *et al.* (2011) apresentam o teor de Cd no extrato aquoso - [Cd_{ea}] - em µg·l⁻¹, não o referindo à terra fina. Esse teor era muito baixo (0,03 a 0,8 µg·l⁻¹), apesar da maioria dos solos serem considerados contaminados.

As melhores funções de transferência desenvolvidas por Rocha *et al.* (2011), para a estimativa do Cd no extrato aquoso, foram as seguintes:

$$\log[\text{Cd}_{\text{ea}}] = -1,1 + 1,5 \cdot \log[\text{Cd}_{\text{AR}}] \quad (n=10, r^2=0,75^*, \text{se}_y=0,40) \quad (2.35)$$

$$\log[\text{Cd}_{\text{ea}}] = 1,2 \cdot \log[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}] \quad (n=10, r^2=0,65^*, \text{se}_y=0,51) \quad (2.36)$$

$$\log[\text{Cd}_{\text{ea}}] = -0,37 \cdot \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) + 1,8 \cdot \log[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}] \quad (n=10, r^2=0,70^*, \text{se}_y=0,51) \quad (2.37)$$

em que [Cd_{ea}] está expresso em µg·l⁻¹, o pH(H₂O) é o pH determinado no extrato aquoso 1:10, [Cd_{AR}] e [Cd_{HNO₃}] estão expressos em mg·kg⁻¹. Todos os coeficientes de regressão foram significativos ($p \leq 0,05$).

De Vries *et al.* (2011) afirmam que embora o modelo de adsorção não linear, aplicado ao cálculo da atividade do ião Cd²⁺ a partir do teor “reativo”, [Cd_{HNO₃}], pareça ser o mais adequado, existem razões para tentar obter relações mais simples, seguindo um modelo de adsorção linear que estime o [Cd_{ss}] a partir do [Cd_{AR}]. Uma delas é que estas relações lineares são de aplicação muito mais simples na modelação da adsorção, acumulação e migração dos metais no solo em função da sua entrada neste sistema, dado que:

- Não requerem nenhum modelo para o cálculo da atividade do ião livre a partir do teor total desse metal na solução;
- Não necessitam de uma função de transferência adicional que relacione o teor “reativo” do elemento (para o qual existem menos dados) com o seu teor total ou pseudototal (estes autores consideram a água-régia como extraíndo o teor total), pois esta é a análise mais correntemente feita em todos os estudos de contaminação;

Para reforçar estes comentários, de Vries *et al.* (2011) fizeram uma avaliação de várias funções lineares, relacionando o teor total e o teor “reativo” de Cd (determinado com EDTA 0,05 M a pH 6,0, e também com HNO₃ 0,43 M) com os teores de Cd e de Cd²⁺ na solução do solo, a partir de um conjunto de solos não contaminados, da Austrália, com características muito variadas. Procuraram, também verificar em que medida as funções de transferência propostas noutros estudos, obtidas a partir de solos europeus, se aplicariam ao caso dos solos australianos, geologicamente muito evoluídos e maioritariamente pobres em minerais primários e em matéria orgânica.

Nesse sentido, de Vries *et al.* (2011) analisaram a camada superficial (0-10 cm) de 36 solos, de diversas partes da Austrália, relativamente a uma série de parâmetros, nomeadamente: pH(CaCl₂) (4,5-8,5); Corg (0,2-7%); argila (1-59%); Cd_{AR} (0,05-0,46 mg·kg⁻¹); Cd ext. EDTA 0,05 M a

pH 6,0 (0,004-0,257 mg·kg⁻¹); Cd_{HNO₃} (0,005-0,300 mg·kg⁻¹). Na solução do solo os autores determinaram, entre outros parâmetros, o pH_{ss} (4,4-8,2); DOC (20-150 mg·l⁻¹); Cd_{ss} (0,06-5,50 µg·l⁻¹).

As principais conclusões de Vries *et al.* (2011) foram as seguintes:

- A variação do coeficiente de distribuição K_d , calculado a partir dos valores de Cd_{AR} e do Cd_{ss}, pode ser ainda melhor explicada a partir das características do solo, do que se o K_d for calculado com base nos valores do Cd “reativo” e na atividade do ião Cd²⁺;
- A função de transferência obtida, para estimar o coeficiente de distribuição K_d nos solos australianos, pode ser aplicada a outros solos desse país com a mesma gama de teores de Cd, mas tenderá a subestimar o K_d em solos contaminados;
- É preferível estabelecer e validar uma função de transferência específica para os solos australianos, do que aplicar uma que tenha sido desenvolvida noutras condições, embora a FT desenvolvida por Sauvé *et al.* (2000a), já referida, pudesse ser utilizada com resultados razoáveis.

Muito recentemente, Ivezic *et al.* (2012) também procuraram verificar a aplicabilidade de três modelos de regressão (desenvolvidos em solos contaminados de outros países), em solos não contaminados da Croácia. Selecionaram três estudos, já referidos atrás:

- O primeiro, desenvolvido por Tipping *et al.* (2003), para solos maioritariamente não contaminados das terras altas de Inglaterra e do País de Gales (equação 2.8, no caso do Cd);
- O segundo, desenvolvido por McBride *et al.* (1997), para solos contaminados da Europa Ocidental e do Canadá (no caso do Cd apenas para solos da Europa Ocidental, correspondendo à equação 2.5);
- O terceiro, desenvolvido na Bélgica por Meers *et al.* (2005b), para solos não contaminados a contaminados (no caso do Cd apresentou-se atrás a equação 2.10, mas Ivezic *et al.* decidiram utilizar outra das equações propostas por Meers *et al.* onde, além do pH e do Cd_{tot}, se considerava a CTC).

Nesse sentido, Ivezic *et al.* (2012) recolheram 74 amostras da camada superficial (0-25 cm) de solos agrícolas e florestais, localizados numa região considerada não poluída da bacia do Danúbio, a leste daquele país. Analisaram-nas relativamente ao pH(H₂O) (4,3 a 8,1); M.O. (LOI: 0,9 a 10,2%); CTC_{efetiva} (1,3 a 24 cmol₊·kg⁻¹); textura; teor total de Cd, de Cu, de Pb e de Zn (HNO₃ conc); teor extraível (extração aquosa na proporção 1:10) de Cd, de Cu, de Pb e de Zn. No extrato aquoso analisaram ainda o DOC (6,1 a 73 mg·l⁻¹) e o pH. A determinação do Cd, em qualquer dos extratos, foi feita por ICP-MS. Nos solos amostrados por Ivezic *et al.*, o [Cd_{tot}] era bem mais baixo (0,1 a 0,68 mg·kg⁻¹) que o observado nos outros estudos que serviram de comparação, revelando que não estavam contaminados com este elemento. Também o [Cd_{ea}] era muito baixo (0,003 a 0,69 µg·l⁻¹, média 0,09 µg·l⁻¹). Para comparação com os valores de Cd_{ss} de outros estudos, Ivezic *et al.* optaram por exprimir os resultados da extração aquosa em µg·l⁻¹. O pH e o carbono orgânico

dissolvido eram os parâmetros que mais influenciavam o teor dos metais no extrato aquoso dos solos croatas, bem como o teor do ião livre estimado nessa solução. O teor total dos vários metais, sendo muito baixo e situando-se num intervalo de variação estreito, não se apresentou como importante, mas Ivezic *et al.* decidiram que, mesmo assim, era melhor tê-lo em consideração.

Ivezic *et al.* (2012) referem que as funções de transferência desenvolvidas por Tipping *et al.* (2003), McBride *et al.* (1997) e Meers *et al.* (2005b) eram suscetíveis de prever, de forma altamente significativa ($p \leq 0,001$), o $[Cd_{ea}]$ do grupo de solos croatas, como se pode verificar na Tabela 2.48. Nesta tabela optou-se por incluir as unidades de expressão e as frações avaliadas dos vários parâmetros, já que não foram os mesmos nos vários estudos, embora tal facto não seja mencionado por Ivezic *et al.*. No entanto, os três modelos sobrestimavam o teor de Cd no extrato aquoso. A otimização dos coeficientes de regressão linear nas várias funções de transferência, tendo em conta os teores de Cd_{ea} nos solos da Croácia, permitiu corrigir essa situação e melhorar os valores dos coeficientes de determinação.

Ivezic *et al.* (2012) consideram que o facto de as FT dos estudos 1 a 3 terem sido desenvolvidas a partir de valores de um número importante de solos contaminados, pode explicar, em parte, a sobrestimação dos valores observados nos solos croatas não contaminados. Acresce ainda, no estudo 1, a presença de solos com teores muito elevados de DOC (5 a 500 $mg \cdot l^{-1}$), que os próprios autores afirmam serem superiores aos valores mais frequentes na solução dos solos que utilizaram (1 a 30 $mg \cdot l^{-1}$) sendo, por isso, pouco representativos da solução do solo *in situ*. Ivezic *et al.* (2012) concluem, assim, que as FT desenvolvidas em solos poluídos, ou mesmo em solos considerados pouco poluídos, não se podem aplicar diretamente a solos não poluídos, antes de serem otimizadas.

Chama-se, no entanto, a atenção para o facto de a FT desenvolvida por Tipping *et al.* (2003) não incluir, como variável independente, o Cd_{tot} , como Ivezic *et al.* consideraram, mas sim o Cd “reativo”, extraído através do HNO_3 0,43 M, o que pode, também, ter contribuído para sobrestimar os teores de Cd no extrato aquoso dos solos croatas. Aliás, mesmo as unidades de expressão do Cd (na solução do solo e na fração sólida) são diferentes das utilizadas por Ivezic *et al.* (2012), o que salienta não só a necessidade de comparar frações semelhantes de Cd como a vantagem de as exprimir nas mesmas unidades.

Num trabalho recente, Groenenberg *et al.* (2012) comparam o desempenho e as limitações dos modelos empíricos e dos modelos mecanísticos, de aplicação genérica, na sua capacidade para estimarem a concentração, na solução do solo, de um número elevado de elementos vestigiais (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn), em condições edafoclimáticas bastante diversas e procurando identificar as condições a respeitar para a sua boa aplicação.

Tabela 2.48 – Aplicação das funções de transferência desenvolvidas por Tipping *et al.* (2003), McBride *et al.* (1997) e Meers *et al.* (2005b) à estimação do teor de Cd no extrato aquoso, $\log[\text{Cd}_{\text{ea}}]$, de um conjunto de 74 solos agrícolas e florestais, não contaminados, da Croácia. Valores de r^2 obtidos aplicando os coeficientes de regressão linear adotados por aqueles autores [(a), (c) e (e)] ou os otimizados para os solos da Croácia [(b), (d) e (f)] (Ivezic *et al.*, 2012)

| a) Estudo 1 (Tipping <i>et al.</i> , 2003) | | | | | | | Eq. |
|---|-------|----------------------|---|--|---|--|-------------|
| Y | a | b | c | d | e | r^2 | |
| | | (pH _{ss}) | $\log[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) | $\log[\text{M.O.}]$ (%) | $\log[\text{DOC}]$ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) | | |
| $\log[\text{Cd}_{\text{ss}}] =$ | -0,31 | -0,20 | 0,78 | -0,61 | 0,28 | 0,77 | (2.8) |
| b) Estudo 1 otimizado para os solos croatas | | | | | | | |
| Y | a | b | c | d | e | r^2 | |
| ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) | | pH(H ₂ O) | $\log[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\log[\text{M.O.}]$ (%) | $\log[\text{DOC}]$ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) | | |
| $\log[\text{Cd}_{\text{ea}}] =$ | 1,13 | -0,38 | 0,68 | -0,04 | 0,37 | 0,88 | (2.38) |
| c) Estudo 2 (McBride <i>et al.</i> , 1997) | | | | | | | |
| Y | a | b | c | d | | r^2 | |
| ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) | | pH(H ₂ O) | $\log[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\log[\text{M.O.}]$ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | | |
| $\log[\text{Cd}_{\text{ea}}] =$ | 3,62 | -0,50 | 0,96 | -0,45 | | 0,82 | (2.5) |
| d) Estudo 2 otimizado para os solos croatas | | | | | | | |
| Y | a | b | c | d | e | f | r^2 |
| ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) | | pH(H ₂ O) | $\log[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\log[\text{M.O.}]$ (%) | $\log[\text{DOC}]$ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) | $\log[\text{CTC}]$ ($\text{cmol}_+\cdot\text{kg}^{-1}$) | |
| $\log[\text{Cd}_{\text{ea}}] =$ | 0,97 | -0,32 | 0,84 | – | 0,46 | -0,33 | 0,89 (2.39) |
| e) Estudo 3 (Meers <i>et al.</i> , 2005) | | | | | | | |
| Y | a | b | c | d | | r^2 | |
| ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) | | pH(H ₂ O) | $\log[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\log[\text{CTC}]$ ($\text{cmol}_+\cdot\text{kg}^{-1}$) | | | |
| $\log[\text{Cd}_{\text{ss}}] =$ | 3,79 | -0,42 | 0,82 | -0,47 | | 0,85 | (2.40) |
| f) Estudo 3 otimizado para os solos croatas | | | | | | | |
| Y | a | b | c | d | | r^2 | |
| ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) | | pH(H ₂ O) | $\log[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\log[\text{CTC}]$ ($\text{cmol}_+\cdot\text{kg}^{-1}$) | | | |
| $\log[\text{Cd}_{\text{ea}}] =$ | 2,23 | -0,43 | 0,99 | -0,14 | | 0,87 | (2.41) |

Nota: Em todos os casos os coeficientes de determinação foram altamente significativos ($p \leq 0,001$).

O modelo empírico aplicado por Groenenberg *et al.* (2012) procurava minimizar o erro da estimativa da concentração do elemento vestigial na solução e baseava-se nos valores de um número alargado de parâmetros do solo como potenciais variáveis independentes. Os coeficientes da função de transferência foram obtidos aplicando a análise de regressão multivariada a partir dos dois conjuntos de dados de solos holandeses ($n=118$). A escolha dos parâmetros a considerar na regressão, como variáveis independentes, foi efetuada através da aplicação do procedimento estatístico “*stepwise regression*”, tendo sido selecionados os que contribuíam de forma significativa, com um grau de probabilidade de 0,005, para a variação explicada da regressão (r^2_{aj}).

O modelo mecanístico (“*multisurface model*”) utilizado foi o de Dijkstra *et al.* (2009, cit. Groenenberg *et al.*, 2012). Este incluía: (i) o modelo NICA-Donnan (para estimar a ligação dos iões à M.O. e aos compostos orgânicos dissolvidos); (ii) o modelo de duas camadas, para prever a ligação aos sexquíóxidos; (iii) o modelo de Donnan, para estimar a ligação à argila. Estes modelos foram alimentados com um elevado número de valores de diversos parâmetros, incluindo: teor “reativo” (HNO_3 0,43 M), dos elementos em estudo e também do enxofre que, na forma de sulfato, compete com os oxianíons; pH da solução (ou do extrato) e teor nos extratos, ou na solução do solo, dos principais aniões e catiões (incluindo PO_4^{3-} , CO_3^{2-} e H_3SiO_4^-), para modelar a competição entre os iões; concentração das diferentes superfícies reativas; parâmetros genéricos dos modelos.

Depois de terem obtido os dois modelos, a partir dos dados dos solos holandeses, Groenenberg *et al.* (2012) aplicaram-nos – sem nenhum ajuste prévio de parâmetros ou coeficientes – a outros conjuntos de dados, num total de 123 solos, 15 dos quais eram do nosso País e provinham do estudo de Rodrigues *et al.* (2010b)⁴⁹. Nestes 123 solos, tinha sido analisado o teor “reativo” dos elementos vestigiais também por HNO_3 0,43 M. As características principais do conjunto de todos os solos envolvidos neste estudo eram: pH⁵⁰ (2 a 12); M.O. (0,1 a 36 %); argila (0,8 a 42 %); Al_{ox} (1,3 a 240 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$); Fe_{ox} (4,1 a 159 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$); DOC (0,64 a 1966 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$); Cd_{HNO_3} (0,085 a 155 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, equivalente a 0,010 a 17,42 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

O teor “reativo” e o valor do pH foram as variáveis que mais contribuíram para estimar o teor total de Ba, Cd, Co, Ni, Pb e Zn na solução (ou no extrato). No caso do Cd, a melhor FT obtida foi a seguinte ($r^2_{\text{aj}} = 0,82$, desvio padrão da estimativa, SDE = 0,34):

$$\log[\text{Cd}_{\text{dissolvido}}] = 1,60 - 0,41\cdot\text{pH} + 1,11\cdot\log[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}] - 0,62\cdot\log[\text{M.O.}] + 0,29\cdot\log[\text{DOC}] - 0,39\cdot\log[\text{Al}_{\text{ox}} + \text{Fe}_{\text{ox}}] \quad (2.42)$$

em que $[\text{Cd}_{\text{dissolvido}}]$ está expresso em $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$ em $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, [M.O.] e [argila] em %, [DOC] em $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ e $[\text{Al}_{\text{ox}}]$ e $[\text{Fe}_{\text{ox}}]$ em $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Como atrás foi referido, os coeficientes de regressão de todos os parâmetros incluídos nesta FT eram significativos com um grau de probabilidade de 0,005, considerando os seus autores que a mesma conduz a previsões adequadas do teor de Cd na solução (SDE < 0,45).

Groenenberg *et al.* (2012) apresentam uma visualização do resultado da aplicação dos dois tipos de modelo para o conjunto de todos os solos envolvidos no estudo (Figura 2.26).

Avaliando o desempenho dos dois modelos através do valor do desvio padrão, Gronenberg *et al.* (2012) concluem que, no caso do Cd, os dois modelos apresentam um desempenho semelhante quando aplicados a solos com valores de pH no intervalo 3 a 8, intervalo esse para o

⁴⁹ Dos 136 solos portugueses estudados por Rodrigues *et al.* (2010a), Groenenberg *et al.* escolheram apenas 15, para os quais o extrato de CaCl_2 0,01 M tinha sido filtrado e onde, portanto, se podia modelar a especiação dos elementos vestigiais. Rodrigues *et al.* (2010a) seguiram a metodologia proposta por Houbá *et al.* (2000), que não aconselha a filtração do extrato.

⁵⁰ Consoante o grupo de solos, pH(CaCl_2), ou da solução do solo ou no extrato de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,02 M.

qual os modelos foram obtidos. Já na gama de valores de pH entre 2 e 12, o modelo mecanístico revela um melhor desempenho. Groenenberg *et al.* afirmam, ainda, que as funções de transferência obtidas para o Cd, o Cu, o Ni, Pb e o Zn conduziam a previsões robustas dos teores dissolvidos daqueles elementos, numa grande variedade de solos e condições como, por exemplo, para razões solo: solução variando desde 0,1 a 5. Tal facto permitiria a sua aplicação em estudos de avaliação do risco ambiental destes elementos realizados em larga escala. Referem, ainda, que no caso daqueles catiões metálicos, as FT estabelecidas poderiam ser aplicadas sem necessidade de serem otimizadas pela inclusão de dados de mais solos, pois já abarcariam uma grande variedade de solos e uma grande variação dos teores dos elementos estudados.

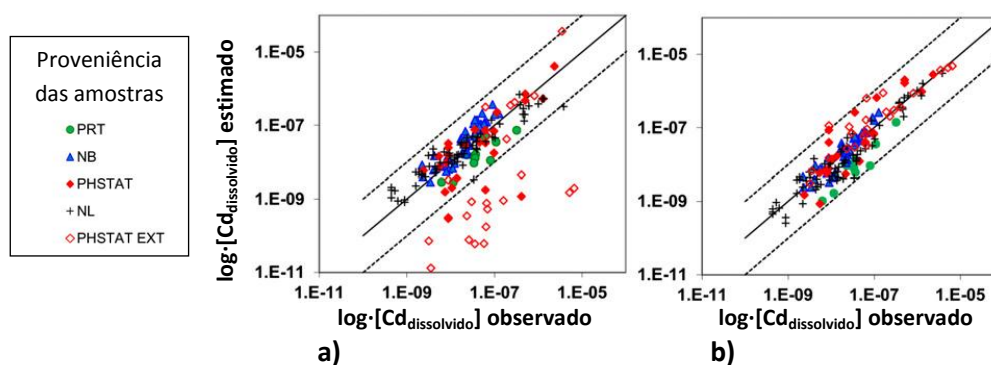


Figura 2.26 – Relação entre o $\log[\text{Cd}_{\text{dissolvido}}]$ (expresso em $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) observado e o estimado pela aplicação (a) do modelo empírico (FT referente à equação 2.42) e (b), do modelo mecanístico, no conjunto de todos os solos utilizados quer para a obtenção do modelo ($n=118$), quer para a sua validação ($n=123$). Os símbolos abertos representam medições feitas para valores de pH fora do intervalo 3 a 8, os símbolos verdes são relativos aos dados dos solos portugueses (Groenenberg *et al.*, 2012)

Em súmula:

Na Tabela 2.49 apresenta-se o conjunto das funções de transferência referidas até aqui. Nela pode observar-se, em termos muito gerais, que: (i) o pH e o teor total (ou pseudototal) de Cd do solo foram as variáveis independentes que mais contribuíram para explicar a variação do teor disponível de Cd ($\text{Cd}_{\text{dissolvido}}$, medido no extrato aquoso ou na solução do solo, ou por soluções salinas neutras); (ii) segue-se o teor de M.O. do solo, que beneficiaria em ser expresso de forma mais homogénea; (iii) nas FT que estimam diretamente o $\text{Cd}_{\text{dissolvido}}$, o coeficiente de regressão associado ao pH é muito variável (-0,20 a -0,60), com uma mediana de -0,47 e uma média de -0,45; (iv) o coeficiente de regressão associado ao Cd_{tot} varia entre 0,68 e 1,08, com uma mediana de 0,84 e uma média de 0,87.

Estes modelos empíricos para derivação da disponibilidade ambiental do Cd em função do Cd total ou pseudototal e de várias características do solo deverão ser usados dentro do intervalo de variação dos parâmetros com os quais foram desenvolvidos e deverão ser validados, ou pelo menos otimizados, para cada região ou grupos de solos em particular (McLaughlin *et al.*, 2011), embora Groenenberg *et al.* (2012) proponham, para um conjunto de elementos vestigiais de interesse, funções de transferência que consideram de aplicação alargada a um vasto conjunto de condições edafoclimáticas.

A exatidão das FT será insuficiente para quantificar valores exatos do Cd disponível, dados os intervalos de confiança ainda demasiado largos, expressos numa escala logarítmica. Mas o seu interesse é grande na avaliação preliminar do risco ambiental do Cd em solos potencialmente contaminados, pois permitem estimar a disponibilidade do elemento, para um número elevado de amostras, a partir de dados já existentes. A realização da análise do Cd disponível seria, então, apenas realizada nas amostras em que o intervalo de confiança estimado para o Cd disponível, a partir da FT, estivesse acima de um dado valor limite considerado ecológica ou biologicamente relevante. Esse valor limite terá sempre que ser estabelecido por especialistas em função do uso do solo (Meers *et al.*, 2005b).

Considera-se, no entanto, que quando as FT incorporam como variáveis independentes valores de parâmetros do solo frequentemente indisponíveis (caso do carbono orgânico dissolvido), a sua aplicabilidade fica comprometida. Também nesse sentido, Groenenberg *et al.* (2012) concluem que quer os modelos empíricos, quer os mecanísticos, beneficiariam bastante com a investigação no sentido da previsão do teor de carbono orgânico dissolvido nos solos. Os dados deste parâmetro, existentes a nível europeu, foram maioritariamente obtidos nas 120 estações de monitorização intensiva (Estações de nível II) estabelecidas no âmbito do *ICP Forests* (Programa de Cooperação Internacional para a Avaliação e Controlo dos Efeitos da Poluição Atmosférica nas Florestas). De Vries *et al.* (2005b) apresentam esses elementos e propõem, quando não forem feitas determinações, os seguintes valores por defeito: solos de pastagem (0-10 cm) – $[DOC_{ss}] = 35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; solos aráveis (0-30 cm) - $[DOC_{ss}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Tabela 2.49 - Funções de transferência apresentadas por vários autores para estimação do teor de Cd ou do coeficiente de distribuição (K_d) em função das características do solo

| Autor(es) | Cd (mg·kg ⁻¹) | País ¹ | n | r ² | Y = | a | b· | pH | c· | log[Cd] ² | d· | log (%) | e·log[DOC] (mg·l ⁻¹) | f· | log[outra] | Eq. |
|------------------------------|------------------------------|-------------------|----|----------------|--|--------------|--------------|------------------|-------------|--|-------|--------------------|-------------------------------------|--------------|------------------|--------|
| McBride <i>et al.</i> , 1997 | Total 0,1-90 | FR, NL, UK | 31 | 0,87*** | log[Cd _{ea}] (μg·l ⁻¹) | 3,62 | -0,50 | H ₂ O | 0,96 | Cd _{tot} | -0,45 | M.O. ¹¹ | - | - | - | (2.5) |
| Sauvé <i>et al.</i> , 2000b | Total 0,1-38 | USA e CA | 64 | 0,76*** | log[Cd _{ss}](±0,41) (μg·l ⁻¹) | 3,23(±0,28) | -0,54(±0,04) | ss | 0,77(±0,07) | Cd _{tot} | - | - | - | - | - | (2.6) |
| | | | | 0,70*** | log[ρCd ²⁺](±0,52) (mol·l ⁻¹) | -5,14(±0,36) | -0,61(±0,06) | ss | 0,79(±0,09) | Cd _{tot} | - | - | - | - | - | (2.7) |
| Tipping <i>et al.</i> , 2003 | Total 0,1-44,9 | UK | 98 | 0,55** | log[Cd _{ss}] (μmol·l ⁻¹) | 0,31 | -0,20 | ss | 0,78 | Cd _{HNO₃} ^{3,4} | -0,61 | M.O. | 0,28 | - | - | (2.8) |
| | | | | 0,76** | log[Cd ²⁺] | 2,63 | -0,42 | ss | 0,97 | Cd _{HNO₃} ⁴ | -0,69 | M.O. | - | - | - | (2.9) |
| Meers <i>et al.</i> , 2005b | AR ⁵ 0,2-41,4 | BE | 29 | 0,81 | log[Cd _{ss}] (μg·l ⁻¹) | 3,84 | -0,51 | H ₂ O | 0,82 | Cd _{AR} | - | - | - | - | - | (2.10) |
| Meers <i>et al.</i> , 2007a | AR 0,2-41,4 | BE | 28 | 0,90** | log[Cd _{CaCl₂}] (mg·kg ⁻¹) | 2,97(±0,43) | -0,71(±0,06) | H ₂ O | 1,14(±0,09) | Cd _{AR} | - | - | - | - | - | (2.11) |
| | | | | 0,74** | log[Cd _{CaCl₂}] (mg·kg ⁻¹) | 0,17(±0,36) | - | - | 0,96(±0,15) | Cd _{AR} | - | - | - | -1,83(±0,31) | CTC ⁶ | (2.12) |
| | | | | 0,97** | log[Cd _{CaCl₂}] (mg·kg ⁻¹) | 2,91(±0,26) | -0,55(±0,04) | H ₂ O | 1,13(±0,06) | Cd _{AR} | - | - | - | -0,94(±0,14) | CTC ⁶ | (2.13) |
| | | | | 0,82** | log[Cd _{NaNO₃}] (mg·kg ⁻¹) | 1,50(±0,55) | -0,52(±0,08) | H ₂ O | 0,80(±0,10) | Cd _{AR} | - | - | - | - | - | (2.14) |
| | | | | 0,84** | log[Cd _{NaNO₃}] (mg·kg ⁻¹) | -0,62(±0,21) | - | - | 0,73(±0,09) | Cd _{AR} | - | - | - | -1,36(±0,19) | CTC ⁶ | (2.15) |
| | | | | 0,89** | log[Cd _{NaNO₃}] (mg·kg ⁻¹) | 0,76(±0,47) | -0,28(±0,09) | H ₂ O | 0,77(±0,08) | Cd _{AR} | - | - | - | -0,85(±0,23) | CTC ⁶ | (2.16) |
| | | | | 0,82** | log[Cd _{NH₄NO₃}] (mg·kg ⁻¹) | 2,00(±0,68) | -0,50(±0,10) | H ₂ O | 0,98(±0,14) | Cd _{AR} | - | - | - | - | - | (2.17) |
| | | | | 0,92** | log[Cd _{NH₄NO₃}] (mg·kg ⁻¹) | 0,22(±0,19) | - | - | 0,80(±0,09) | Cd _{AR} | - | - | - | -1,45(±0,16) | CTC ⁶ | (2.18) |
| | | | | 0,93** | log[Cd _{NH₄NO₃}] (mg·kg ⁻¹) | 1,18(±0,39) | -0,20(±0,07) | H ₂ O | 0,87(±0,08) | Cd _{AR} | - | - | - | -1,10(±0,19) | CTC ⁶ | (2.19) |

Notas: ¹ País de proveniência dos solos estudados; ² mg·kg⁻¹, exceto quando indicado; ³ HNO₃ = HNO₃ 0,43M; ⁴ expresso em mmol·kg⁻¹; ⁵ AR = água-régia; ⁶ expresso em mmol·kg⁻¹; ⁷ expresso em mol·kg⁻¹; ea = extrato aquoso; ss = solução do solo; diss = dissolvido = ea e ss;

(continua)

Tabela 2.49 - Funções de transferência apresentadas por vários autores para estimação do teor de Cd ou do coeficiente de distribuição (K_d) em função das características do solo (continuação)

| Autor(es) | Cd (mg·kg ⁻¹) | País ¹ | n | r ² | Y = | a | b· pH | c· log[Cd] ² | d· log (%) | e·log[DOC] (mg·l ⁻¹) | f· log[outra] | Eq. |
|---------------------------------|------------------------------|-------------------|------|----------------|--|---------------|---------------------------------|---|--------------------|-------------------------------------|---------------|---|
| Meers <i>et al.</i> , 2007a | AR 0,2-41,4 | BE | 28 | 0,85** | log[Cd _{Cd(NO₃)₂] (mg·kg⁻¹)} | 2,52(±0,54) | - 0,54(±0,09) H ₂ O | 0,83(±0,11) Cd _{AR} | - | - | - | - - (2.20) |
| | | | | 0,90** | log[Cd _{Cd(NO₃)₂] (mg·kg⁻¹)} | 0,14(±0,15) | - - | 0,71(±0,09) Cd _{AR} | - | - | - | -1,13(±0,14) CTC ⁶ (2.21) |
| | | | | 0,92** | log[Cd _{Cd(NO₃)₂] (mg·kg⁻¹)} | 1,17(±0,64) | - 0,22(±0,13) H ₂ O | 0,78(±0,09) Cd _{AR} | - | - | - | -0,75(±0,26) CTC ⁶ (2.22) |
| | | | | 0,94** | log[Cd _{NH₄OAc}] (mg·kg ⁻¹) | - 0,46(±0,04) | - - | 1,04(±0,05) Cd _{AR} | - | - | - | - - (2.23) |
| | | | | 0,95** | log[Cd _{NH₄OAc}] (mg·kg ⁻¹) | 0,25(±0,27) | -0,093(±0,031) H ₂ O | 1,06(±0,05) Cd _{AR} | - | - | - | - - (2.24) |
| | | | | 0,95** | log[Cd _{NH₄OAc}] (mg·kg ⁻¹) | - 0,20(±0,12) | - - | 1,05(±0,05) Cd _{AR} | - | - | - | -0,24(±0,10) CTC ⁶ (2.25) |
| | | | | 0,94** | log[Cd _{MgCl₂}] (mg·kg ⁻¹) | - 0,41(±0,06) | - - | 1,08(±0,07) Cd _{AR} | - | - | - | - - (2.26) |
| | | | | 0,95** | log[Cd _{MgCl₂}] (mg·kg ⁻¹) | 0,16(±0,25) | -0,084(±0,038) H ₂ O | 1,10 (±0,07) Cd _{AR} | - | - | - | - - (2.27) |
| Sauvé <i>et al.</i> , 2000a | - | vários | 830 | 0,47*** | logKd (l·kg ⁻¹) = log{[Cd _{tot}]/[Cd _{diss}]} | - 0,60(±0,49) | + 0,49(±0,02) ss | - - | - | - | - | - - (2.28) |
| | | | 830 | 0,61*** | logKd (l·kg ⁻¹) | - 0,65(±0,10) | + 0,48(±0,02) ss | - - | +0,82(±0,05) Corg | - | - | - - (2.29) |
| | | | 751 | 0,88*** | log[Cd _{diss}] (mg·l ⁻¹) | +3,42(±0,11) | - 0,47(±0,02) ss | 1,08(±0,02) Cd _{tot} | - 0,81(±0,05) Corg | - | - | - - (2.30) |
| Römkens <i>et al.</i> , 2004 | - | NL | 1466 | 0,67*** | log[Cd _{ss}] (mmol·l ⁻¹) | 5,05 | - 0,4 ss | 1,26 Cd _{HNO₃} ⁷ | -0,69 M.O. | - | - | -0,48 argila % (2.31) |
| | | | | 0,70 | log[pCd ²⁺] (mmol·l ⁻¹) | 5,27 | - 0,46 ss | 1,31 Cd _{HNO₃} ⁷ | -0,87 M.O. | - | - | -0,42 argila % (2.32) |
| Rodrigues <i>et al.</i> , 2010b | AR 0,10-3,7 | PT | 136 | 0,80*** | log[Cd _{CaCl₂}] (mg·kg ⁻¹) | 1,8 | - 0,43 CaCl ₂ | 1 Cd _{HNO₃} | -0,95 Corg | - | - | - - (2.33) |
| | | | | 0,82*** | log[Cd _{CaCl₂}] (mg·kg ⁻¹) | 2 | -0,44 CaCl ₂ | 1,1 Cd _{HNO₃} | -0,78 Corg | - | - | -0,63 Alam-ox mmol·kg ⁻¹ (2.34) |

Notas: ¹ País de proveniência dos solos estudados; ² mg·kg⁻¹, exceto quando indicado; ³ HNO₃ = HNO₃ 0,43M; ⁴ expresso em mmol·kg⁻¹; ⁵ AR = água-régia; ⁶ expresso em mmol·kg⁻¹; ⁷ expresso em mol·kg⁻¹; ea = extrato aquoso; ss = solução do solo; diss = dissolvido = ea e ss;

(continua)

Tabela 2.49 - Funções de transferência apresentadas por vários autores para estimação do teor de Cd ou do coeficiente de distribuição (K_d) em função das características do solo (conclusão)

| Autor(es) | Cd (mg·kg ⁻¹) | País ¹ | n | r ² | Y = | a | b· pH | c· log[Cd] ² | d· log (%) | e·log[DOC] (mg·l ⁻¹) | f· log[outra] | Eq. |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-----|----------------|---|------|-------------------------|---|------------|-------------------------------------|---|--------|
| Rocha <i>et al.</i> , 2011 | AR 0,20-3,7 | PT | 10 | 0,75* | log[Cd _{ea}] (μg·l ⁻¹) | -1,1 | - - | 1,5 Cd _{AR} | - - | - | - - | (2.35) |
| | | | | 0,65* | log[Cd _{ea}] (μg·l ⁻¹) | - | - - | 1,2 Cd _{HNO₃} | - - | - | - - | (2.36) |
| | | | | 0,70* | log[Cd _{ea}] (μg·l ⁻¹) | - | - 0,37 H ₂ O | 1,8 Cd _{HNO₃} | - - | - | - - | (2.37) |
| Ivezic <i>et al.</i> , 2012 | Tot 0,1-0,68 | HR | 74 | 0,88*** | log[Cd _{ea}] (μg·l ⁻¹) | 1,13 | - 0,38 H ₂ O | 0,68 Cd _{tot} | -0,04 M.O. | 0,37 | - - | (2.38) |
| | | | | 0,89*** | log[Cd _{ea}] (μg·l ⁻¹) | 0,97 | - 0,32 H ₂ O | 0,84 Cd _{tot} | - - | 0,46 | -0,33 CTC ⁹ | (2.39) |
| | | | | 0,87*** | log[Cd _{ea}] (μg·l ⁻¹) | 2,23 | - 0,43 H ₂ O | 0,99 Cd _{tot} | - - | - | -0,14 CTC ⁹ | (2.40) |
| | | | | 0,91*** | logKd = log{[Cd _{tot}]/[Cd _{diss}]} (l·kg ⁻¹) | 2,58 | 0,325 H ₂ O | - - | - - | -0,431 | 0,383 CTC ⁹ | (2.41) |
| Groenenberg <i>et al.</i> , 2012 | HNO ₃ 0,43M 0,01-17,4 | NL | 118 | 0,82 | log[Cd _{diss}] (mol·l ⁻¹) | 1,6 | -0,41 pH | 1,11 Cd _{HNO₃} ⁷ | -0,62 M.O. | 0,29 | 0,39 (Al _{ox} +Fe _{ox}) ⁴ | (2.42) |

Notas: ¹ País de proveniência dos solos estudados; ² mg·kg⁻¹, exceto quando indicado; ³ HNO₃ = HNO₃ 0,43M; ⁴ expresso em mmol·kg⁻¹; ⁵ AR = água-régia; ⁶ expresso em mmol·kg⁻¹; ⁷ expresso em mol·kg⁻¹; ea = extrato aquoso; ss = solução do solo; diss = dissolvido = ea e ss;

2.2.4.2. Funções de regressão entre o teor de Cd na planta e o teor de Cd no solo associado a vários parâmetros do mesmo

No segundo grupo de estudos, relacionam-se o valor de vários parâmetros do solo com a quantidade do elemento vestigial acumulada pelas plantas, pretendendo-se, em alguns casos, estabelecer modelos que procuram prever a transferência desses elementos do solo para uma determinada cultura ou conjunto de culturas.

Estes modelos pressupõem que a concentração de Cd nas plantas pode ser descrita pela equação de Freundlich (Brus *et al.*, 2002, 2005; de Vries *et al.*, 2007b; Rodrigues *et al.*, 2010c, 2012a)

$$[\text{Cd}_{\text{planta}}] = A \cdot [\text{Cd}_{\text{solo}}]^B \quad (2.43)$$

em que o teor de Cd na planta e no solo estão expressos em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, A é a constante de Freundlich e B é o coeficiente de não linearidade.

Pressupõem, ainda, que $\log[A]$ é função linear de várias características (X_1, X_2, X_i) do solo (pH, M.O., argila, etc.), podendo ser descrita como

$$\log[A] = A_0 + A_1 \cdot \text{pH} + A_2 \cdot \log[X_1] + A_3 \cdot \log[X_2] \dots + A_{(i+1)} \cdot \log[X_i] \quad (2.44)$$

pelo que a equação 2.43 pode tomar a seguinte forma:

$$\log[\text{Cd}_{\text{planta}}] = A_0 + A_1 \cdot \text{pH} + A_2 \cdot \log[X_1] + A_3 \cdot \log[X_2] \dots + A_{(i+1)} \cdot \log[X_i] + B \cdot \log[\text{Cd}_{\text{solo}}] \quad (2.45)$$

A equação 2.45 é a base mais simples destes modelos de regressão. Versões bastante mais complexas têm sido desenvolvidas nos últimos anos incorporando, por exemplo, os erros da determinação do próprio teor na planta (como fazem Brus *et al.*, 2005), o que torna mais difícil a dedução dos coeficientes de regressão $A_0, A_1, A_{(i+1)}$ e a calibração do modelo de regressão. Também aqui, pela literatura consultada, o centro de investigação Alterra da Universidade de Wageningen tem desenvolvido bastante trabalho.

A generalização destes modelos não pode ser feita senão muito cuidadosamente, tendo em conta que foram estabelecidos para determinadas plantas em condições edafoclimáticas específicas (ISO 17402:2008).

McBride (2002) fez uma revisão de um conjunto de estudos publicados na literatura da especialidade, ou disponíveis em “literatura cinzenta”, com dados de teor de Cd nas culturas (folhas), Cd no solo e de outras características deste, como o pH. Procurou verificar se, com apenas o $[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ e o valor pH do solo, seria possível obter uma boa estimativa do teor de Cd nas culturas. Os dados que utilizou eram provenientes de ensaios de longa duração com aplicação de lamas de depuração, nos EUA, em alguns dos quais se tinha também aplicado Cd na forma de sais. Não indicou teores de Cd no solo, referindo apenas que os estudos incluíam solos não contaminados a contaminados com este elemento. Os métodos de análise usados nos diferentes

trabalhos também não são fornecidos, assumindo-se que o pH seja determinado em água. Na Tabela 2.50, apresentam-se as várias equações de regressão estabelecidas entre o teor de Cd em diferentes culturas e o teor total de Cd no solo, associado ao valor do seu pH. Da análise dos vários estudos o autor conclui que:

- A absorção de Cd pelas culturas hortícolas de folha é razoavelmente bem estimada a partir do $[Cd_{tot}]$ no solo e do valor do seu pH;
- Nos estudos analisados não se observou o efeito protetor da M.O. veiculada pelas lamas de depuração (efeito esse referido por outros autores) depois de incorporar na relação o valor do pH do solo.

Tabela 2.50 – Funções de transferência entre o teor de Cd nas folhas de várias espécies cultivadas e o $[Cd_{tot}]$ no solo, associado ao pH, desenvolvidas por McBride (2002) com base em vários estudos sobre o efeito da aplicação de lamas nos solos agrícolas dos EUA

| Espécie | Ensaio | n^1 | n.º solos/trat | $\log[Cd_{folha}] = a + b \cdot pH + c \cdot \log[Cd_{tot}]$ | | | | Autores dos estudos cit. por McBride (2002) | Eq. |
|---------|--------|-------|----------------|--|---------------------|---------------------------|-------|---|--------|
| | | | | a | b·pH | c·log[Cd _{tot}] | r^2 | | |
| Acelga | Campo | 21 | - | 4,36 | -0,67 | 0,673 | 0,80 | CAST, 1980 | (2.46) |
| Alface | Campo | 40 | - | 2,35 | -0,34 | 1,17 | 0,86 | Brown <i>et al.</i> , 1998 | (2.47) |
| Alface | Vasos | 12 | 6 / 6 | 2,23* | -0,248 [#] | 1,29 | 0,79* | Kim <i>et al.</i> , 1988 | (2.48) |
| Acelga | Vasos | 6 | 6 / 6 | 4,11 | 0,524 | 1,19 | 0,98 | Kim <i>et al.</i> , 1988 | (2.49) |
| Milho | Campo | 40 | 1 / 4 | 1,26 | -0,193 | 1,00 | 0,88 | Hinesley & Hansen, 1983; Hinesly, 1984a | (2.50) |

Nota: ¹ pares de amostras solo – planta; Cd_{folha} está expresso em $mg \cdot kg^{-1}$ na MS; Cd_{tot} está expresso em $mg \cdot kg^{-1}$; Todos os coeficientes foram muito significativos ($p \leq 0,01$), exceto quando indicado⁵¹; * $p \leq 0,05$; [#] $p = 0,052$;

Segundo Browne *et al.* (1984) a ordenada na origem depende essencialmente da espécie considerada.

No Reino Unido, Chaudri *et al.* (2007) estabeleceram uma função entre o teor de Cd no grão de trigo e o $[Cd_{AR}]$ no solo, associado aos valores de pH e da M.O. Para o efeito, utilizaram dados de doze ensaios de campo, localizados em seis locais com diferentes condições edafoclimáticas, estabelecidos em 1994. Desses doze ensaios, seis envolviam a aplicação da fração sólida de lamas de depuração (*sludge cake*), três envolviam a aplicação de lamas líquidas e os restantes três ensaios a aplicação de sais de Cd, de Cu e de Zn, por forma a poder comparar os diferentes tipos de contaminação. Nesses doze ensaios, os referidos autores recolheram um elevado número (1408) de pares de amostras de solo (0-25 cm) e de grão de trigo, distribuídas por três anos de observações (1999, 2001 e 2003). O solo foi analisado quanto ao pH(H₂O) (5,3 a 7,9), Corg (0,91 a 4,54%), argila (9 a 23%), textura (areno-franco a franco limo argiloso), Cd_{AR} (0,12 a 5,09 $mg \cdot kg^{-1}$) e $Cd_{NH_4NO_3}$ (0,001 a 0,307 $mg \cdot kg^{-1}$). Os autores referem que a FT que melhor explicava o teor de Cd no grão de trigo era a seguinte ($n=1408$, $r^2_{aj}=0,78$, $se_y=0,19$):

⁵¹ McBride (2002) é, aparentemente, incongruente na indicação da significância dos coeficientes, indicando como altamente significativo valores de $p \leq 0,0001$ (p.63, 64, 66) ou $p \leq 0,01$ (p.65) ou, ainda, $p \leq 0,005$ (p.66).

$$\log [\text{Cd}_{\text{grão}}] = 3,09(\pm 0,148) - 0,25(\pm 0,009) \cdot \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) + 0,86(\pm 0,013) \cdot \log[\text{Cd}_{\text{AR}}] - 0,75(\pm 0,036) \cdot \log[\text{Corg}] \quad (2.51)$$

em que $[\text{Cd}_{\text{grão}}]$, $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ e $[\text{Corg}]$ são expressos em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (o que é pouco comum no caso do Corg).

Na Figura 2.27 apresenta-se a relação entre os valores observados do teor de Cd no grão de trigo e os valores estimados pela aplicação desta função de transferência.

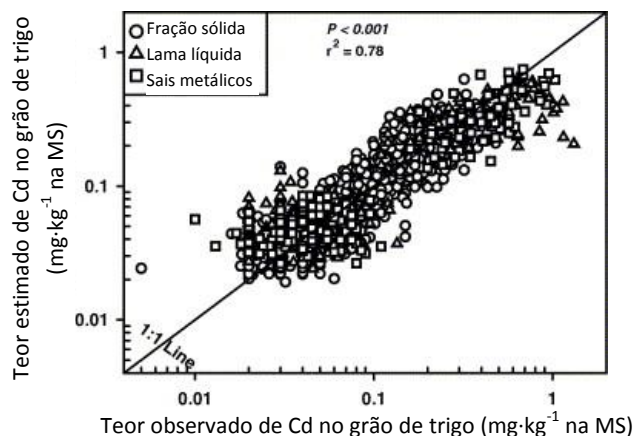
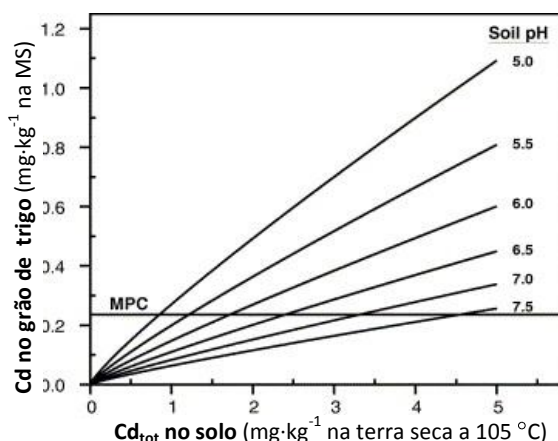


Figura 2.27 – Relação entre os valores observados e os valores estimados de teor de Cd no grão de trigo, em função dos teores de Cd_{AR} e do $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ do solo, num conjunto de 1408 pares de amostras de solo – grão provenientes de 12 ensaios de campo realizados no Reino Unido (Chaudri *et al.*, 2007)

A inclusão de outros parâmetros do solo (argila, teor total de Zn, razão Zn:Cd, óxidos de Fe, Al, Mn, etc.) não introduziu melhorias significativas na função. Os autores referem que as concentrações de Zn e de Cu observadas no solo (outros dois metais estudados e veiculados pelas lamas e sais) não seriam suficientemente elevadas para interferir com a absorção do Cd. Refira-se que, de acordo com aqueles autores, esta função dava origem a melhores estimativas do teor de Cd no grão de trigo do que a função que relacionava aquela variável com o valor do Cd extraído pelo NH_4NO_3 1 M ($r^2=0,56$, função não apresentada).

Com base na função obtida, Chaudri *et al.* (2007) procuraram estimar (a 95% de confiança) o teor de Cd no grão de trigo, fixando o Corg no teor médio de 2,22 % e fazendo variar o $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ para diferentes valores de $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$. O resultado desta simulação pode ser visualizado na Figura 2.28, onde também é indicado o valor máximo permitido (MPC) pela UE para o Cd no grão de trigo ($0,235 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ na MS, assumindo uma 15 % humidade no grão). Estes autores estimam que esse teor seria ultrapassado nos solos com $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ de 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0 ou 7,5, para teores de Cd_{AR} no solo de 0,85, 1,21, 1,71, 2,39, 3,30 e 4,53 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respetivamente (assumindo o teor médio de Corg referido).

Figura 2.28 – Teor de Cd no grão de trigo, estimado a partir da eq. 2.51, assumindo um teor médio de C_{org} de 2,22% e fazendo variar o $[Cd_{AR}]$ para diferentes valores de $pH(H_2O)$. As curvas representam o limite superior do intervalo de confiança a 95%, do teor de Cd no grão (Chaudri *et al.*, 2007).



Como se pode verificar pelo exemplo referido, estes modelos podem ser utilizados, através das suas funções inversas, para avaliar o risco de ser excedido, no solo, determinado teor de Cd que conduza à presença de valores deste elemento contaminante nos alimentos, acima dos limites máximos estabelecidos pela legislação em vigor.

Na construção de tais modelos, é necessário procurar o equilíbrio entre a complexidade e a simplicidade, o ideal e o prático. A inclusão de muitos parâmetros como variáveis independentes poderá permitir estimar com maior fiabilidade o teor disponível para as plantas, mas torna mais difícil a sua extrapolação para outras situações em que os valores desses parâmetros não são conhecidos. A mesma observação se faz quando as variáveis independentes são de obtenção difícil ou onerosa, como é o caso da atividade do ião livre na solução do solo (Rieuwerts *et al.*, 2006). Estes autores chamam ainda a atenção para o teor disponível do elemento, obtido a partir de tais modelos, que deve poder ser interpretado em conjunto com dados sobre deficiência ou toxicidade para organismos recetores, sejam plantas ou outros organismos. No caso do Cd, têm maior interesse os resultados da sua possível acumulação nas plantas e entrada na cadeia alimentar, dado que é mais zootóxico que fitotóxico.

Nos Países Baixos, Brus *et al.* (2002) elaboraram um mapa, à escala nacional (numa rede de 500 × 500 m), sobre a probabilidade de serem ultrapassados no solo certos limites críticos do Cd⁵². Esses limites críticos foram obtidos a partir do teor máximo do Cd nos géneros alimentícios e calculados através da função inversa do modelo de regressão para a estimação da concentração de Cd nas culturas, explicada pelos teores de Cd_{AR} , de M.O., de argila e ainda os valores de pH na camada superficial dos solos daquele país. Tal envolveu a utilização de 4000 a 4200 dados de cada

⁵² De Vries *et al.* (2005) definem “limite crítico” e “concentração crítica” como o valor limite da concentração num dado ecossistema, baseado em efeitos adversos. Abaixo desse limite não ocorrem efeitos negativos significativos na saúde humana, ou na saúde de outros seres vivos devidamente especificados, de acordo com o conhecimento científico atual (de Vries *et al.*, 2005). Esse efeito adverso no organismo recetor deve ser quantificável em termos de concentração. Dessa forma, é possível calcular o limite crítico num dado meio a partir do teor no organismo que nele habita. Por exemplo, o limite crítico pode ser a concentração mais baixa do ião Cd^{2+} na solução do solo que leva a que já seja ultrapassado o teor máximo deste elemento presente no grão de trigo. Ou o valor limite de Hg nas águas superficiais abaixo do qual ainda não ocorre um teor de Hg nos peixes acima do valor máximo fixado na legislação em vigor.

uma destas variáveis independentes, bem como o conhecimento das classes de uso do solo na rede de 500×500 m (pratenses, milho, trigo e beterraba sacarina). No caso das culturas pratenses, os autores usaram, como ponto de partida, o teor máximo de Cd nos rins do gado bovino, fixado pela legislação holandesa.

Com base no mesmo estudo, Brus *et al.* (2002) concluem que o limite crítico de Cd no solo varia bastante consoante o tipo de cultura nele instalada. Isto resulta, em parte, da diferença dos teores máximos de Cd fixados para os rins de bovinos (utilizadores das culturas pratenses), milho, trigo e beterraba sacarina, que serviram de base para o cálculo do limites críticos de Cd nos solos ocupados com as culturas referidas. Devido à variação espacial dos valores do pH e dos teores de M.O. e argila, o limite crítico de Cd no solo também varia bastante para o mesmo tipo de ocupação do solo. Nos solos com pastagens, por exemplo, varia entre 3,2 e $18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{AR}}$. Aqueles autores concluem, também, que nos Países Baixos é muito reduzida (<0,1%) a probabilidade de, nos solos com culturas pratenses, ser ultrapassado o limite crítico para o Cd, mesmo naqueles em que o $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ é relativamente elevado. Nos solos ocupados com milho, a mesma probabilidade é, também, baixa (<5 %) em quase todo o país. Já nos solos ocupados com beterraba sacarina ou trigo, tal probabilidade é, geralmente, superior a 5 % sendo mesmo superior a 50 %, em certos locais (Figura 2.29).

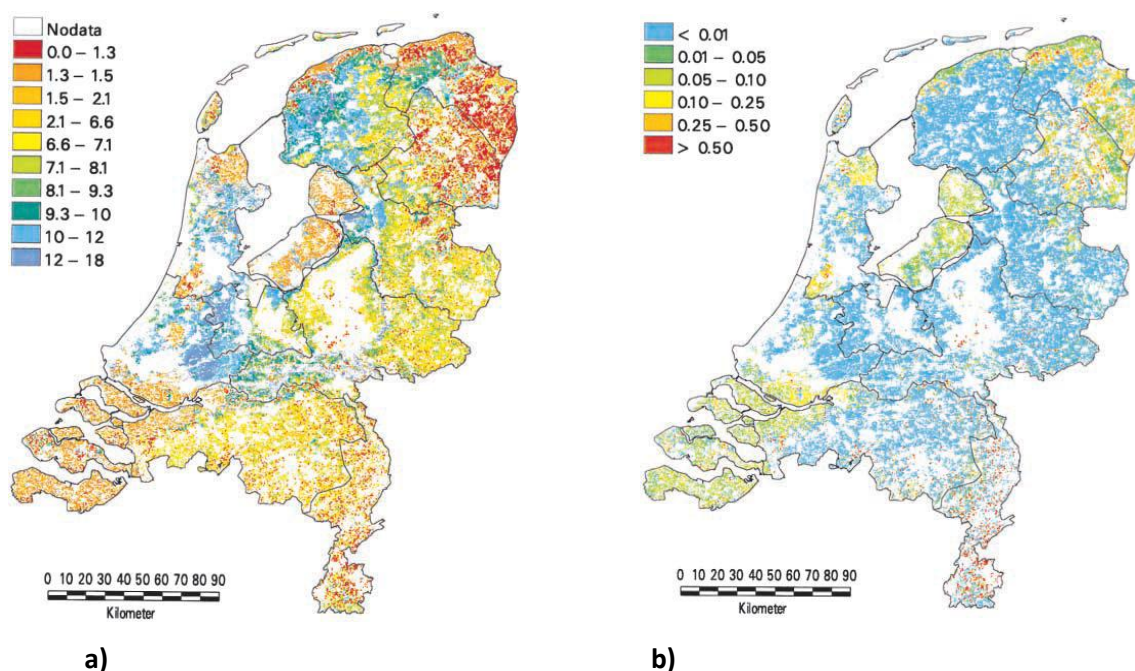


Figura 2.29 - a) Limite crítico estimado de Cd_{AR} ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) nos solos dos Países Baixos de acordo com o uso da terra à data da realização do estudo. Acima deste limite crítico, a probabilidade de ser ultrapassado o valor limite de Cd, estabelecido para os órgãos comestíveis da cultura nela explorada, é elevada. Para os solos aráveis, a cultura de referência foi a beterraba sacarina. Os limites entre as classes foram estabelecidos de modo a que o número de células, em cada classe, fosse sensivelmente igual; **b)** Probabilidade estimada de serem ultrapassados os limites críticos para o Cd nos solos dos Países Baixos. Para os solos aráveis, a cultura de referência continuou a ser a beterraba sacarina (adaptado de Brus *et al.*, 2002)

Três anos mais tarde, Brus *et al.* (2005) modelaram a concentração de Cd no trigo, cultivado em condições de campo, em solos agrícolas dos Países Baixos, em função do teor pseudototal de Cd no solo utilizando ainda, como variáveis independentes, os valores de pH, da M.O. e da argila. A equação de regressão obtida foi, depois, utilizada para estabelecer os limiares de concentração crítica de Cd nesses solos, acima dos quais seria elevada a probabilidade de ser excedido o nível máximo de Cd permitido no grão de trigo pela legislação europeia, relativa à segurança alimentar. Aqueles autores propuseram, ainda, um método para contabilizar e incorporar a incerteza associada ao modelo da regressão na obtenção dos limiares de concentração crítica de Cd no solo, assegurando assim um grau de confiança de 95% aos mesmos. Propõem, para as terras aráveis dos Países Baixos, um mapa com o limiar de concentração crítica para o teor pseudototal de Cd no solo abaixo do qual há 95% de probabilidade de não ser excedido o teor máximo fixado no Reg. CE n.º 466/2001⁵³ (0,2 mg·kg⁻¹ peso fresco), para aquele elemento no grão de trigo, que se reproduz na Figura 2.30.

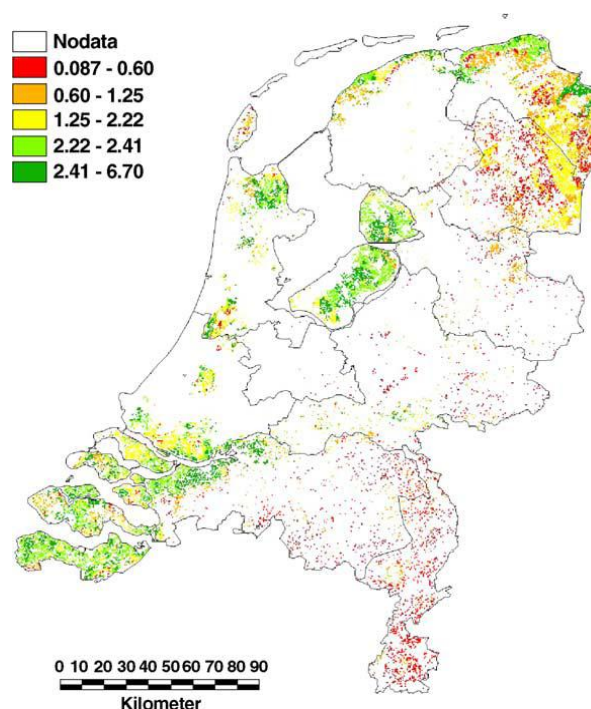


Figura 2.30 – Limiar de concentração crítica de Cd (mg·kg⁻¹) nas terras aráveis dos Países Baixos (teor pseudototal) abaixo do qual existe 95% de probabilidade de não ser excedido o teor máximo de Cd fixado para o grão de trigo no Reg. CE n.º 466/2001 (0,2 mg·kg⁻¹ peso fresco) (Brus *et al.*, 2005)

Tendo estabelecido o modelo com base em 84 pares de amostras de solo e de trigo, em que predominavam solos argilo-calcáreos (88% das amostras), não contaminados localmente, Brus *et al.* (2005) concluem que, apesar do seu interesse, o domínio de aplicação do modelo é ainda limitado e deve ser ampliado através da inclusão de mais dados, especialmente de solos

⁵³ Valor que não foi alterado pelo Reg. CE n.º 1831/2006, de 19 de Dezembro, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios.

arenosos e de reação ácida ($\text{pH}_{\text{KCl}} < 6$), por forma a poderem ser estimados limiares críticos de Cd para uma gama mais vasta de solos.

Noutro trabalho, de Vries *et al.* (2007a,b) apresentam a metodologia utilizada no estabelecimento das concentrações críticas de Cd, Pb, Cu, Zn e Hg, no solo e na sua solução, com base nos impactos que estes elementos têm para:

3. Os organismos e a vida do solo, onde se incluem as plantas (designados de impactos ecotoxicológicos) (de Vries *et al.*, 2007a);
4. A saúde humana e animal – a saúde humana, principalmente afetada pela ingestão de produtos vegetais e animais e a saúde animal afetada não só pela ingestão de produtos vegetais mas também de solo (de Vries *et al.*, 2007b).

A metodologia descrita entra em conta com as principais propriedades do solo que afetam a disponibilidade dos elementos potencialmente poluentes. Relativamente à obtenção das concentrações críticas de Cd, tendo em conta os seus impactos para a saúde humana e animal, de Vries *et al.* (2007b) afirmam que esta pode ser feita por modelação, a partir dos limites críticos estabelecidos (por exemplo, de ingestão diária aceitável de Cd) e tendo em conta as principais vias de exposição. Mas propõem que, em vez de modelos complexos, se apliquem critérios de qualidade para o Cd nos alimentos de origem vegetal e animal (leite, carne), aplicando as funções inversas das previamente estabelecidas entre os teores de Cd no solo e na planta (e entre o teor na planta e o teor no órgão animal), tendo em conta, ainda, as propriedades do solo que mais afetam a transferência solo - planta. Propõem ainda que, tendo em vista a saúde animal, as concentrações críticas no solo poderão ser obtidas a partir dos limites de concentração nos órgãos animais (rins - o órgão mais sensível - fígado, ex.) do gado bovino e ovino, estabelecidos pela legislação europeia.

De uma forma resumida, referimos apenas os pressupostos seguidos por de Vries *et al.* (2007b) para o estabelecimento das aludidas concentrações críticas no caso do Cd: (i) assumiram que a alimentação é a grande responsável pela ingestão deste elemento na população não fumadora (94-99% da ingestão diária); (ii) assumiram que 50% da ingestão diária de Cd provem de grão de trigo; (iii) a transferência do elemento do solo para a planta é principalmente afetada pelos teores de M.O. e de argila do solo, bem como pela sua reação.

Para cada um dos elementos vestigiais estudados, de Vries *et al.* (2004, cit. 2005b e 2007b) estabeleceram funções para estimar o teor de Cd em diversas culturas (gramíneas forrageiras e pratenses, milho, trigo e alface) a partir do $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ no solo, do valor do $\text{pH}(\text{KCl})$ e da % de M.O. e de argila. Os dados utilizados foram obtidos em condições de campo, em solos não propositadamente contaminados com metais (Wiersma *et al.* 1986 e Van Driel *et al.* 1988, citados por de Vries *et al.*, 2007b). No caso do Cd, as funções apresentadas constam da Tabela 2.51.

A dedução dos limites críticos de $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$, no solo, foi efetuada de modo a não serem ultrapassados os valores limite impostos pela legislação europeia para as respetivas culturas (na altura deste estudo, o Reg.(CE) n.º 466/2001, de 8 de Março).

Tabela 2.51 – Funções de transferência desenvolvidas para estimar o teor de Cd em várias culturas (de Vries *et al.*, 2005b e 2007b)

| Culturas | Função de transferência | r^2 | Eq. |
|-----------------------------------|--|-------|--------|
| Gramíneas forrageiras e pratenses | $\log[\text{Cd}_{\text{planta}}] = 0,17 - 0,12 \cdot \text{pH}(\text{KCl}) + 0,49 \cdot \log[\text{Cd}_{\text{AR}}] - 0,28 \cdot \log[\text{M.O.}]$ | 0,53 | (2.52) |
| Milho | $\log[\text{Cd}_{\text{planta}}] = 0,9 - 0,21 \cdot \text{pH}(\text{KCl}) + 1,08 \cdot \log[\text{Cd}_{\text{AR}}] - 0,32 \cdot \log[\text{argila}]$ | 0,62 | (2.53) |
| Trigo | $\log[\text{Cd}_{\text{planta}}] = 0,35 - 0,15 \cdot \text{pH}(\text{KCl}) + 0,76 \cdot \log[\text{Cd}_{\text{AR}}] - 0,39 \cdot \log[\text{M.O.}]$ | 0,72 | (2.54) |
| Alface | $\log[\text{Cd}_{\text{planta}}] = 2,55 - 0,33 \cdot \text{pH}(\text{KCl}) + 0,85 \cdot \log[\text{Cd}_{\text{AR}}] - 0,39 \cdot \log[\text{M.O.}] - 0,19 \cdot \log[\text{argila}]$ | 0,71 | (2.55) |

Nota: O teor de Cd na planta é relativo à parte comestível, referindo-se ao grão, no caso dos cereais, e à parte aérea, nas restantes culturas, sendo expresso em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ na M.S. Os teores de M.O. e de argila são expressos em %. O teor de Cd_{AR} é expresso em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tal como tinha sido observado por Brus *et al.* (2002) os limites críticos para o $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ no solo obtidos por de Vries *et al.* (2005b) revelaram que o trigo é a cultura mais sensível ao Cd ou seja, é a cultura para a qual o limite máximo fixado pela legislação europeia implica valores limite mais baixos no solo, como se pode observar na Tabela 2.52.

Tabela 2.52 – Limites críticos de $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ no solo ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), em função da cultura e do tipo de solo, acima dos quais se estima que será excedido o valor limite para o teor de Cd fixado pela legislação europeia (de Vries *et al.*, 2005b)

| Cultura | Tipo de solo | | | |
|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|------------|
| | Arenoso ¹ | Argiloso ² | Turfoso ³ | Todos |
| Gramíneas forrageiras e pratenses | 9,3 | 37 | 14 | 37 |
| Milho | 2,6 | 7,6 | 5,3 | 6,1 |
| Beterraba sacarina | 0,94 | 3,3 | 2,0 | 2,2 |
| Trigo | 0,46 | 0,72 | 1,9 | 1,1 |
| Batateira | 5,3 | 9,3 | 14 | 10 |
| Alface | 1,5 | 5,8 | 9,5 | 6,4 |

¹ Solo arenoso com 3% M.O., 3% argila e $\text{pH}(\text{KCl}) = 5,5$; ² Solo argiloso com 3% M.O., 25% argila e $\text{pH}(\text{KCl}) = 6,5$; ³ Solo turfoso com 30% M.O., 15% argila e $\text{pH}(\text{KCl}) = 6,0$

Em 2009, Brus *et al.* propõem um outro modelo de regressão, para estimar o teor de Cd no grão de arroz, a partir do teor de Cd “reativo” (ext. HNO_3 0,43 M), incluindo o valor do pH e os teores de argila e M.O. do solo, como variáveis independentes, de uma região de arrozais contaminados com Cu, Cd e Pb de origem industrial, na província de Zhejiang, sudeste da China (Brus *et al.*, 2009b). Com base no modelo obtido, tentam depois prever a probabilidade de ser excedido o valor limite de $0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd no grão de arroz, fixado pela FAO/WHO.

Para tal, procedem, a uma mostragem de 73 pares de amostras de solo e de grão de arroz (3 cultivares da ssp. *Japonica* e outras 3 cultivares de arroz híbrido). As amostras foram colhidas com o solo já drenado, pouco antes da colheita do arroz, sendo cada amostra de terra colhida junto à respetiva planta. A análise foi feita na terra seca ao ar: $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ (4,99 a 7,86); M.O. (2,4 a 6,1%); argila (9,5 a 26,0%); Cd, Cu, Pb e Zn extraídos pelo HNO_3 0,43 M (Cd_{HNO_3} 0,230 a $10,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, mediana $1,33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); Cd, Cu, Pb e Zn extraídos pelo CaCl_2 0,01 M ($\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ variando entre $<0,6$ e $248 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, com mediana $30 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$).

A função com melhor ajustamento foi a seguinte ($n = 73$, $r^2_{aj} = 0,661$, $s = 0,325$):

$$\log[\text{Cd}_{\text{grão}}] = 5,023 - 0,437 \cdot \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) + 1,036 \cdot \log[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}] - 1,084 \cdot \log[\text{M.O.}] - 1,735 \cdot \log[\text{argila}] \quad (2.56)$$

em que $[\text{Cd}_{\text{grão}}]$ se refere ao teor de Cd no grão de arroz integral, expresso em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, bem como o $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$, estando $[\text{M.O.}]$ e $[\text{argila}]$ expressos em %. De acordo com os referidos autores, esta função permitia melhores estimativas para o teor de Cd no grão de arroz do que a que estabelecia a relação com o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$, que apresentava um $r^2_{aj} = 0,281$. Brus *et al.* (2009b) afirmam que a secagem da amostra de terra provoca condições de pH e potencial redox diferentes das existentes no campo na fase de enchimento do grão (mesmo tendo em conta que o próprio arrozal é drenado nessa fase), às quais o CaCl_2 0,01 M é sensível. Deste modo, o resultado da análise do Cd, por extração com CaCl_2 0,01 M na amostra de terra seca, não reflete a disponibilidade do Cd para a planta de arroz em condições de campo. De acordo com os mesmos autores, o HNO_3 0,43 M é menos sensível às alterações referidas.

Em França, os programas de investigação AGREDE-QUASAR e GESSOL-La Châtre visaram, entre outros objetivos, estudar e modelar a transferência de Cd e de outros contaminantes do solo para as culturas (Baize *et al.*, 2009). O trigo mole foi a espécie escolhida, pela importância que tem na alimentação humana. No âmbito desses programas, foram colhidos (entre 1998 e 2001) pares de amostras de grãos de trigo mole e da camada superficial (0-25cm) do solo, em 198 locais do Norte de França. Amostraram-se apenas as variedades de trigo Soissons e Trémie (das variedades francesas com maior acumulação de Cd), para minimizar o erro associado ao estudo conjunto de várias cultivares. Os 198 locais foram escolhidos de modo a englobarem grande diversidade de solos (18 famílias pedogeológicas), nos quais foi analisado um vasto número de parâmetros: $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ (5,1 a 8,5); Corg (não apresentam valores); carbonatos (0 a 84,1%); textura, argila (7,2 a 59,3%); teor total de Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn $\{[\text{Cd}_{\text{tot}}]$ 0,07 a 2,54 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $[\text{Zn}_{\text{tot}}]$ 15 a 515 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ }; teor extraível de Cd, Cu, Pb e Zn, quer pelo método de DTPA, quer pelo NH_4NO_3 1 M. O $[\text{Cd}_{\text{DTPA}}]$ variou entre 0,03 e 0,58 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (mediana 0,10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) e o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ entre <1 e 97,4 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (mediana 4,6 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$). Os teores de Cd no grão de trigo variaram entre 0,015 e 0,218 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ na MS, sem ultrapassarem o valor limite de 0,235 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd, estabelecido pelo CSHPF⁵⁴. Os três parâmetros mais relacionados com o teor de Cd no grão eram o Cd_{DTPA} , o $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ e o Mn_{tot} . Aqueles autores consideraram a seguinte função como a mais adequada à estimação do teor de Cd no grão de trigo:

$$\begin{aligned} \log[\text{Cd}_{\text{grão}}] = & -0,950(\pm 0,313) + 0,498(\pm 0,064) \cdot \log[\text{Cd}_{\text{DTPA}}] + 0,206(\pm 0,032) \cdot \log[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}] - \\ & 0,119(\pm 0,045) \cdot \log[\text{Zn}_{\text{DTPA}}] - 0,017(\pm 0,007) \cdot \log[\text{CaCO}_3] - 0,190(\pm 0,040) \cdot \log[\text{Mn}_{\text{tot}}] - \\ & 0,167(\pm 0,041) \cdot \log[\text{Areia fina}] + 0,117(\pm 0,026) \cdot \log[\text{Areia grossa}] \end{aligned} \quad (2.57)$$

$$(n=198, r^2=0,594, se_y = 0,35)$$

em que o $[\text{Cd}_{\text{grão}}]$ é expresso em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ na MS, $[\text{Cd}_{\text{DTPA}}]$, $[\text{Zn}_{\text{DTPA}}]$ e $[\text{Mn}_{\text{tot}}]$ em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ em $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ e, em %, a areia grossa (2 a 0,2 mm) e a areia fina (0,2 a 0,05 mm). Todos os

⁵⁴ É estabelecido o valor limite de 0,20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd no peso verde que, considerando o grão com 15% de humidade, dá 0,235 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ na MS.

coeficientes contribuíram de forma altamente significativa ($p \leq 0,001$) para a equação, exceto a ordenada na origem ($p=0,003$), o CaCO_3 ($p=0,023$) e o Zn_{DTPA} ($p=0,009$).

Refira-se que o valor do pH do solo não figura entre as variáveis independentes desta função. A este propósito, Baize *et al.* (2009) referem que o pH influencia algumas das variáveis independentes, como os teores extraíveis de Cd e Zn, a argila e os carbonatos, pelo que não constituiria uma variável independente. A sua introdução na equação, em substituição de $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, não melhorava, de forma significativa, a função. Por outro lado, o Cd_{tot} não se encontrava relacionado com o Cd no grão de trigo, especialmente devido à existência de solos geologicamente ricos em Cd, mas com $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) > 8,2$, tendo-se observado teores muito baixos de Cd no grão do trigo neles cultivados. Aqueles autores, propõem, assim, a referida equação de regressão para estimar o teor de Cd no grão de trigo de inverno, em função das características dos solos. Acrescentam, também, que nos casos em que a estimativa revelar o risco de o teor de Cd no grão das variedades de trigo consideradas ser superior ao fixado por lei, pode sempre ser efetuada uma calagem ao solo ou ser cultivada uma variedade reconhecidamente menos acumuladora de Cd do que as consideradas no estudo.

No nosso País, Rodrigues *et al.* (2012) apresentaram, muito recentemente, a aplicação de um modelo de abordagem em cadeia para avaliar a transferência de elementos potencialmente tóxicos do solo para certas culturas destinadas à alimentação humana e animal, destas culturas para o gado em pastoreio (vaca e ovelha) e, finalmente, para os seres humanos.

Apresentaram, ainda, uma proposta relativa aos limites de concentração no solo de alguns desses elementos (As, Cd, Hg e Pb), tendo em conta os níveis máximos impostos pela legislação europeia para os alimentos destinados à alimentação humana e animal.

Para o efeito, utilizaram modelos de transferência solo – planta, seguindo a metodologia proposta por de Vries *et al.* (2007b). Tais modelos, para além do $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ e do $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$, incluem o valor de pH e a CTC do solo como sendo os parâmetros que mais influenciam a disponibilidade daqueles elementos. Os modelos referidos foram calibrados com os dados da concentração de uma série de elementos em 105 solos (do grupo de amostras já apresentado em Rodrigues *et al.*, 2010b,c) e respetivas culturas, 73 das quais eram o azevém-perene (*Lolium perenne* L.), 9 de azevém-anual (*Lolium multiflorum* Lam.) e 23 de couve (*Brassica oleracea* L.). Esses solos apresentavam $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ entre 0,1 e 3,7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, intervalo suficientemente amplo para incluir teores de Cd nas plantas superiores ao fixado nas normas de qualidade dos alimentos. Esta é uma condição necessária para se poder fazer a inversão dos modelos de transferência (de Vries *et al.*, 2007a). Na Figura 2.31 apresenta-se uma visão geral da estrutura do modelo seguido por estes autores.

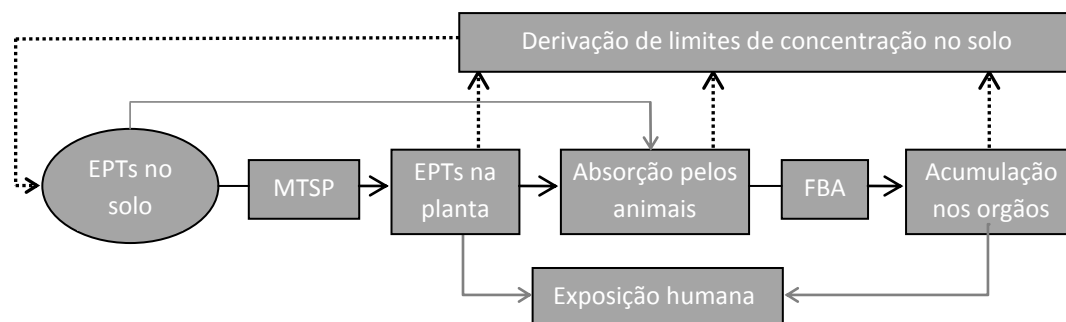


Figura 2.31 – Visão geral da estrutura do modelo seguido por Rodrigues *et al.* (2012). EPTs = elementos potencialmente tóxicos; MTSP = modelo de transferência solo – planta; FBA = fatores de bioacumulação forragem-órgão do animal (adaptado de Rodrigues *et al.*, 2012).

As equações de regressão desenvolvidas por Rodrigues *et al.* (2012) entre o teor de Cd na parte aérea de duas das três espécies estudadas e o $[Cd_{AR}]$, associado a outras características do solo, encontram-se na Tabela 2.53.

Tabela 2.53 – Funções de transferência solo – planta obtidas por Rodrigues *et al.* (2012) em 105 solos de Portugal

| Espécie | $[Cd_{planta}]$ ($mg \cdot kg^{-1}$) | | $\log[Cd_{planta}] = a + b \cdot pH(CaCl_2) + c \cdot \log[Cd_{AR}] + d \cdot \log[Corg]$ | | | | | Eq. |
|---------------|---|----------|---|----------|----------|----------|---------|--------|
| | | <i>n</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> | r^2 | |
| Azevém-perene | 0,010-5,0 | 73 | 0,76 | -0,15 | 0,82 | -0,79 | 0,52*** | (2.58) |
| Azevém anual | 0,010-0,27 | 9 | - | -0,54 | 1,1 | - | 0,73*** | (2.59) |
| Couve | 0,040-0,38 | 23 | - | - | - | - | ns | |

Nota: $[Cd_{AR}]$ está expresso em $mg \cdot kg^{-1}$ e $[Corg]$ em %.

Uma vez estabelecidos os modelos de transferência solo-planta, os referidos autores estimaram, para cada local, a ingestão diária dos vários elementos contaminantes por dois grupos de animais (vacas e ovelhas), tendo em conta não só a quantidade veiculada através do alimento, mas também a resultante da ingestão de solo durante o pastoreio. Em seguida, calcularam a concentração estimada de cada elemento nos órgãos dos animais para os quais existem valores limite, com base em fatores de bioacumulação ($mg \cdot kg^{-1}$ no órgão animal / $mg \cdot kg^{-1}$ na planta ingerida) recolhidos na literatura. A combinação entre a ingestão diária de cada elemento e a concentração deste naqueles órgãos permitiu calcular a ingestão diária aceitável, que reflete a ingestão máxima diária de um dado elemento de modo a que nos órgãos do animal (rins, fígado ou músculos) não se ultrapasse o valor limite imposto pela legislação europeia, para os alimentos destinados à alimentação humana e animal.

No caso da alimentação humana, Rodrigues *et al.* (2012) estimaram também, para cada local, a ingestão diária de As, Cd, Hg e Pb (elementos para os quais existem limites máximos nos alimentos destinados a consumo humano), tendo em conta a alimentação com vegetais, carne e ainda a ingestão de solo.

Obtiveram, finalmente, os limiares de concentração do As, Cd, Hg e Pb no solo, em função de cultura explorada (alimentação humana ou destinada a alimentação animal), através das funções inversas das acima estabelecidas. Na Tabela 2.54 apresentam-se os valores estimados para o Cd, no caso de um solo com um teor médio de M.O. e três níveis de pH.

Tabela 2.54 – Limiares de concentração do $[Cd_{AR}]$ e do $[Cd_{CaCl_2}]$ no solo com um teor médio de M.O., em função do pH e, ainda, do critério de segurança utilizado. Comparação com os valores-limite no solo impostos pela legislação relativa à valorização agrícola de lamas de depuração (D.L. 276/2009) (adaptado de Rodrigues *et al.*, 2012)

| Critério de segurança utilizado | [Cd _{AR}] (mg·kg ⁻¹) | | | [Cd _{CaCl₂}] (mg·kg ⁻¹) |
|--------------------------------------|--|------------|--------|--|
| | M.O. = 3% | | | |
| | pH=4 | pH=5 | pH=6 | |
| Produção de forragem (azevém-perene) | 2,1 | 3,1 | 4,8 | 0,3 |
| Segurança alimentar (rim de vaca) | 0,5 | 0,7 | 1,0 | - |
| Segurança alimentar (fígado de vaca) | 1,6 | 2,4 | 3,6 | - |
| Saúde animal (rim de vaca) | 3,4 | 4,9 | 7,1 | - |
| D.L. 276/2009 de 2 de Outubro | pH≤5,5 | 5,5<pH≤7,0 | pH>7,0 | |
| | 1 | 3 | 4 | |

Metodologia semelhante foi empregue por Römken *et al.* (2011) para obter os limiares de concentração de Cd no solo, extraído pelo $CaCl_2$ 0,01 M (designados por “soil quality standards - SQS” pelos referidos autores), que assegurem que não seja ultrapassado o nível máximo de Cd no grão de arroz, fixado pela norma de qualidade dos alimentos em uso na Formosa. Aqueles autores tiveram ainda em conta a incerteza da modelação, seguindo o método proposto por Brus *et al.* (2005), o que lhes permitiu calcular, também, o que designam de 90 ou 95% SQS, ou seja, o valor do limiar de concentração do Cd extraível no solo para o qual a probabilidade de ser ultrapassado o nível máximo fixado para aquele elemento no arroz é apenas de 10 ou 5%.

Römken *et al.* (2011) usaram os dados dos 3300 pares de amostras de solo e de grão de arroz, das ssp. *indica* e *japonica* provenientes da Formosa, já utilizados em Römken *et al.* (2009a,b). Como tivemos oportunidade de referir (p.61), as amostras de solo apresentavam um $[Cd_{AR}]$ variando entre 0,1 e 28 $mg \cdot kg^{-1}$. Do conjunto das amostras consideraram 750, com as quais desenvolveram vários modelos de transferência de Cd solo – planta: (i) um tipo de modelo em que as variáveis independentes eram o Cd e o Zn do solo extraídos pelo $CaCl_2$ 0,01 M; (ii) noutro tipo de modelo, as variáveis independentes eram o pH($CaCl_2$) 1:10 (p/v), a $CTC_{potencial}$ (NH_4OAc 1 M a pH 7) e o Cd extraído pela água-régia, pelo HCl 0,1 M ou pelo HNO_3 0,43 M. As restantes amostras foram utilizadas para validar os limiares de concentração de Cd no solo (SQS) obtidos a partir da inversão dos cálculos dos modelos de transferência estabelecidos.

As funções de transferência obtidas entre o Cd extraível no solo e no grão de arroz, para cada uma das subespécies, apresentam-se na Tabela 2.55.

Na Tabela 2.56, apresentam-se os padrões de qualidade para o Cd no solo, extraído pelo $CaCl_2$ 0,01 M, apresentados por Römken *et al.* (2011).

Tabela 2.55 - Funções de transferência entre o Cd e o Zn extraíveis do solo pelo CaCl_2 0,01 M e o teor de Cd no grão de arroz (adaptado de Römken *et al.*, 2011)

| Arroz | $\log[\text{Cd}_{\text{grão arroz}}] = a + b \cdot \log[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}] + c \cdot \log[\text{Zn}_{\text{CaCl}_2}] + \varepsilon$ | | | | |
|-----------------|---|------|-------|------------|--------|
| ssp. | a | b | c | r^2_{aj} | Eq. |
| <i>Japonica</i> | 0,59 | 0,82 | -0,27 | 86,5 | (2.60) |
| <i>Indica</i> | 0,95 | 0,79 | -0,31 | 72,9 | (2.61) |

Nota: ε = erro do modelo, com média = 0 e variância σ^2 ; Todos os parâmetros são altamente significativos ($p \leq 0,001$).

Tabela 2.56 – Visão geral dos limiares de concentração de Cd no solo (SQS), obtidos através dos modelos de transferência do $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ para o grão de arroz, das ssp. *Japonica* e *Indica* nele cultivadas, dentro do intervalo de percentis 10 a 90 do $[\text{Zn}_{\text{CaCl}_2}]$ observado nos solos estudados ($0,3\text{--}20,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), a fim de garantir que não é ultrapassado o limite de $0,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ fixado para o Cd no grão de arroz pela legislação da Formosa, com uma probabilidade de 50, 90 e 95% (SQS₅₀, SQS₉₀ e SQS₉₅), respetivamente (adaptado de Römken *et al.*, 2011)

| $\text{Zn}_{\text{CaCl}_2}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | | | | |
|---|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | <i>Japonica</i> | | | <i>Indica</i> | | |
| | SQS ₅₀ | SQS ₉₀ | SQS ₉₅ | SQS ₅₀ | SQS ₉₀ | SQS ₉₅ |
| 0,3 | 0,042 | 0,025 | 0,019 | 0,013 | 0,006 | 0,004 |
| 0,5 | 0,049 | 0,029 | 0,022 | 0,015 | 0,007 | 0,004 |
| 0,8 | 0,057 | 0,033 | 0,025 | 0,018 | 0,008 | 0,005 |
| 1,3 | 0,067 | 0,039 | 0,029 | 0,022 | 0,010 | 0,006 |
| 2,0 | 0,078 | 0,045 | 0,034 | 0,026 | 0,012 | 0,007 |
| 3,2 | 0,091 | 0,053 | 0,040 | 0,031 | 0,014 | 0,009 |
| 5,0 | 0,106 | 0,062 | 0,047 | 0,038 | 0,017 | 0,011 |
| 7,9 | 0,124 | 0,072 | 0,054 | 0,045 | 0,020 | 0,013 |
| 12,6 | 0,144 | 0,084 | 0,063 | 0,054 | 0,024 | 0,015 |
| 20,0 | 0,168 | 0,098 | 0,074 | 0,065 | 0,029 | 0,019 |

Aqueles autores também apresentam uma tabela com os limiares de $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$, obtidos através do mesmo procedimento, mas usando os modelos de transferência solo – planta que incluem como variáveis o pH e a CTC (Tabela 2.57).

Relativamente aos valores presentes nas Tabelas 2.56 e 2.57, Römken *et al.* (2011) tecem as seguintes considerações:

- A quantificação da incerteza na modelação tem um impacto elevado nos resultados obtidos, confirmado, por exemplo, pela diferença entre o valor de SQS₅₀ e o de SQS₉₅, para o mesmo teor extraível de Zn, no caso do $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$; No caso do Cd_{AR} os níveis de SQS₉₅ são 30 a 40% inferiores ao SQS₅₀, em igualdade de circunstâncias;
- Tal facto revela que são necessários modelos de transferência solo – planta de elevada qualidade, por forma a diminuir a incerteza e, concomitantemente, a diferença entre o valor de SQS₅₀ e o de SQS₉₅;

- A ssp. de arroz *Indica* é capaz de acumular Cd no grão, mesmo para valores de Cd no solo próximos do nível de base, o que deve ser tido em consideração, especialmente nos solos com CTC_{pot} muito baixa e de reação ácida (SQS₉₅ é 0,1 mg·kg⁻¹ Cd_{AR} para pH(CaCl₂) abaixo de 5,5). Mas, mesmo nos solos com CTC_{pot} média, a SQS₉₅ calculada foi de 0,2 mg·kg⁻¹ Cd_{AR} naquela gama de pH(CaCl₂);
- No entanto, a validação destes limiares, feita com outras 2550 amostras, que não as utilizadas para o estabelecimento dos modelos, revelou que, no caso da ssp. *Indica*, a utilização do limiar SQS₉₅ relativo ao Cd_{CaCl2}, levou a 40% de falsos positivos. Ou seja, o teor de Cd no solo estava acima do respetivo SQS₉₅, indicando que esse arroz teria valores de Cd acima do legalmente aceite, embora tal não se verificasse;
- Apesar disso, os autores consideram que em análises do solo onde não haja mais dados disponíveis, a extração com CaCl₂ 0,01 M se revela a mais rápida e precisa para determinar o risco atual do Cd no solo, tendo em vista a segurança alimentar.

Tabela 2.57 – Visão geral dos limiares de concentração de Cd_{AR}, obtidos a partir dos modelos de transferência solo – planta, para diferentes valores de pH e de CTC_{pot}, a fim de garantir que não é ultrapassado o limite de 0,4 mg·kg⁻¹ fixado para o Cd no grão de arroz pela legislação da Formosa, com uma probabilidade de 50, 90 e 95% (SQS₅₀, SQS₉₀ e SQS₉₅), respetivamente (adaptado de Römken *et al.*, 2011)

| pH(CaCl ₂) | Cd _{AR} (mg·kg ⁻¹) | | | | | |
|------------------------|--|-------------------|-------------------|---|-------------------|-------------------|
| | CTC _{pot} 5 cmol ₊ ·kg ⁻¹ | | | CTC _{pot} 20 cmol ₊ ·kg ⁻¹ | | |
| | SQS ₅₀ | SQS ₉₀ | SQS ₉₅ | SQS ₅₀ | SQS ₉₀ | SQS ₉₅ |
| <i>ssp. Japonica</i> | | | | | | |
| 4,5 | 0,7 | 0,3 | 0,2 | 1,4 | 0,5 | 0,7 |
| 5,0 | 0,9 | 0,5 | 0,3 | 1,8 | 0,6 | 0,9 |
| 5,5 | 1,3 | 0,6 | 0,4 | 2,5 | 0,9 | 1,2 |
| 6,0 | 1,7 | 0,9 | 0,6 | 3,4 | 1,2 | 1,7 |
| 6,5 | 2,3 | 1,2 | 0,8 | 4,6 | 1,6 | 2,3 |
| 7,0 | 3,2 | 1,6 | 1,1 | 6,2 | 2,1 | 3,1 |
| <i>ssp. Indica</i> | | | | | | |
| 4,5 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,2 | 0,1 |
| 5,0 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,6 | 0,3 | 0,2 |
| 5,5 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,8 | 0,3 | 0,2 |
| 6,0 | 0,6 | 0,3 | 0,2 | 1,0 | 0,4 | 0,3 |
| 6,5 | 0,8 | 0,3 | 0,2 | 1,3 | 0,6 | 0,4 |
| 7,0 | 1,0 | 0,4 | 0,3 | 1,7 | 0,8 | 0,5 |

O limiar de concentração obtido por Rodrigues *et al.* (2012) para o Cd_{CaCl2} é relativamente superior aos valores obtidos no estudo de Römken *et al.* (2011). É também superior ao valor limite de 0,05 mg·kg⁻¹ Cd_{CaCl2}, apontado pelos franceses (Sterckeman, 2000 cit. ADEME & APCA, 2005).

Em súmula:

Os modelos que estimam o teor de Cd na planta a partir do Cd do solo podem ser utilizados, através das suas funções inversas, para avaliar o risco de ser excedido, no solo, determinado teor de Cd que conduza à presença de valores deste elemento contaminante nos alimentos acima dos limites máximos estabelecidos pela legislação em vigor.

Na construção de tais modelos, é necessário procurar o equilíbrio entre a complexidade e a simplicidade, o ideal e o prático. A inclusão, nesses modelos, de muitos parâmetros como variáveis independentes poderá permitir estimar com maior fiabilidade o teor disponível para as plantas, mas torna mais difícil a sua extrapolação para outras situações em que os valores desses parâmetros não são conhecidos. A mesma observação se faz quando as variáveis independentes são de obtenção difícil ou onerosa, como é o caso da atividade do ião livre na solução do solo (Rieuwerts *et al.*, 2006).

Os limites críticos de Cd no solo (ou seja, o teor no solo acima do qual os alimentos podem ter um [Cd] acima do valor limite estabelecido na legislação) variam bastante, devido à:

- Variação espacial dos valores do pH, de M.O. e de outros parâmetros que influenciam a disponibilidade do Cd para as culturas;
- Ao tipo de cultura considerada, não só pela diferente capacidade de absorção e acumulação do Cd, como pelas diferenças entre os teores máximos de Cd fixados na legislação para os vários alimentos animais e vegetais e que serviram de base para o cálculo dos limites críticos de Cd nos solos;
- O trigo é uma cultura para a qual o limite máximo fixado pela legislação europeia implica valores limite mais baixos no solo, quando comparado com a alface, milho, batateira, beterraba sacarina, gramíneas forrageiras e pratenses.
- No caso de culturas que apresentam diferenças grandes entre subespécies ou variedades quanto à capacidade de absorção do Cd, como é o caso do arroz, torna-se necessário desenvolver funções de transferência separadas;

2.2.4.3. Funções de regressão estabelecidas para converter os teores total, pseudototal e reativo de Cd no solo***Conversão do teor total em teor pseudototal de Cd no solo e vice-versa***

Na Alemanha, Utermann *et al.* (2000, cit de Vries *et al.*, 2005b) realizaram um estudo comparativo de métodos entre o teor total (HF) e o teor pseudototal (água-régia), com base em 274 amostras de solos daquele país. Apresentaram várias equações que permitem obter o teor de [Cd_{AR}] a partir de [Cd_{HF}], em função do tipo de material originário do solo. As referidas equações constam da Tabela 2.58 indicando-se, igualmente, o intervalo de concentrações do Cd_{HF} para o qual a função é válida.

Tabela 2.58 - Funções de transferência desenvolvidas para estimar o $[Cd_{AR}]$ a partir do teor total de Cd extraído pelo ácido fluorídrico, $[Cd_{HF}]$, em função do tipo de material originário do solo (adaptado de Utermann *et al.*, 2000 cit. de Vries *et al.*, 2005b)

| Material originário | $\log[Cd_{AR}] = a_0 + a_1 \cdot \log[Cd_{HF}]$ | | | | Intervalo [#] de valores de $[Cd_{HF}]$ (mg·kg ⁻¹) | Eq. |
|---------------------------------------|---|-------|-----|-------|---|--------|
| | a_0 | a_1 | n | r^2 | | |
| Rochas ígneas básicas e intermédias | 0,13 | 1,41 | 25 | 0,94 | 0,25-1,12 | (2.62) |
| Depósitos de argila com pedras/blocos | 0,09 | 1,38 | 26 | 0,91 | 0,07-0,39 | (2.63) |
| Calcário | -0,15 | 1,24 | 25 | 0,91 | 0,26-1,86 | (2.64) |
| Loess fino | -0,15 | 1,26 | 25 | 0,91 | 0,07-0,88 | (2.65) |
| Marga | -0,05 | 1,24 | 25 | 0,93 | 0,10-0,98 | (2.66) |
| Depósitos de areia | -0,02 | 1,26 | 37 | 0,89 | 0,04-0,65 | (2.67) |
| Loess grosseiro | 0,29 | 1,78 | 36 | 0,82 | 0,06-0,29 | (2.68) |
| Rochas ígneas ácidas e metamórficas | -0,09 | 1,08 | 25 | 0,80 | 0,09-0,63 | (2.69) |
| Arenitos e conglomerados quartzíticos | -0,11 | 1,23 | 25 | 0,81 | 0,07-0,60 | (2.70) |
| Argilitos e ardósias | -0,05 | 1,33 | 25 | 0,96 | 0,14-1,88 | (2.71) |
| Todos os materiais parentais | -0,12 | 1,19 | 274 | 0,91 | 0,04-1,88 | (2.72) |

Nota: $[Cd_{AR}]$ e $[Cd_{HF}]$ expressos em mg·kg⁻¹; [#] Intervalo de valores $[Cd_{HF}]$ para os quais é válida a função de transferência proposta

De acordo com Utermann *et al.* (2000 cit. de Vries *et al.*, 2005b). é possível estimar o $[Cd_{HF}]$ a partir do $[Cd_{AR}]$ a partir das funções inversas das presentes na tabela anterior e que se apresentam na Tabela 2.59.

Tabela 2.59 - Funções de transferência desenvolvidas para estimar o $[Cd_{HF}]$ a partir do $[Cd_{AR}]$, em função do tipo de material originário do solo (Adaptado de Utermann *et al.*, 2000 cit. de Vries *et al.*, 2005b)

| Material originário | $\log[Cd_{HF}] = b_0 + b_1 \cdot \log[Cd_{AR}]$ | | | | Intervalo [#] de valores de $[Cd_{AR}]$ (mg·kg ⁻¹) | Eq. |
|---------------------------------------|---|-------|-----|-------|---|--------|
| | b_0 | b_1 | n | r^2 | | |
| Rochas ígneas básicas e intermédias | 0,07 | 0,67 | 25 | 0,94 | 0,08-0,91 | (2.73) |
| Depósitos de argila com pedras/blocos | -0,13 | 0,66 | 26 | 0,91 | 0,03-0,32 | (2.74) |
| Calcário | 0,09 | 0,73 | 25 | 0,91 | 0,13-1,55 | (2.75) |
| Loess fino | 0,07 | 0,73 | 25 | 0,91 | 0,03-0,57 | (2.76) |
| Marga | | 0,75 | 25 | 0,93 | 0,05-0,88 | (2.77) |
| Depósitos de areia | -0,12 | 0,71 | 37 | 0,89 | 0,02-0,61 | (2.78) |
| Loess grosseiro | -0,29 | 0,46 | 36 | 0,82 | 0,02-0,22 | (2.79) |
| Rochas ígneas ácidas e metamórficas | -0,06 | 0,74 | 25 | 0,80 | 0,06-0,62 | (2.80) |
| Arenitos e conglomerados quartzíticos | -0,07 | 0,65 | 25 | 0,81 | 0,02-0,54 | (2.81) |
| Argilitos e ardósias | 0,01 | 0,72 | 25 | 0,96 | 0,05-1,97 | (2.82) |
| Todos os materiais parentais | 0,04 | 0,77 | 274 | 0,91 | 0,02-1,97 | (2.83) |

Nota: $[Cd_{AR}]$ e $[Cd_{HF}]$ expressos em mg·kg⁻¹; [#] Intervalo de valores $[Cd_{AR}]$ para os quais é válida a função de transferência proposta

Conversão de teor pseudototal em teor “reativo” e vice-versa

Dado que em muitas bases de dados com valores dos parâmetros básicos do solo há dados sobre os teores pseudototais (água-régia) dos elementos vestigiais, mas não sobre os teores

“reativos”, obtidos com HNO_3 0,43 M, Römken *et al.* (2004) apresentam funções de regressão para a conversão do $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ em $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$, e vice-versa.

Essas funções foram obtidas a partir de um conjunto de 630 amostras de solos holandeses, contaminados e não contaminados, de características muito variadas, nomeadamente quanto aos teores de M.O. (mediana 4%, P95 = 14%) e de argila (mediana 13% e P95 = 36%). As funções propostas apresentam-se na Tabela 2.60.

Tabela 2.60 - Funções de transferência desenvolvidas para estimar $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$ a partir do $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$, e vice-versa ($n = 630$) (adaptado de Römken *et al.*, 2004)

| $\log[\text{Cd}_y] = a + b \cdot \log[\text{Cd}_x] + c \cdot \log[\text{M.O.}] + d \cdot \log[\text{argila}]$ | | | | | r^2_{aj} | se_y | Eq. |
|---|--------|-------|-------|--------|------------|--------|--------|
| Sentido da conversão | a | b | c | d | | | |
| $\text{Cd}_{\text{AR}} \rightarrow \text{Cd}_{\text{HNO}_3}$ | -0,089 | 1,075 | 0,022 | -0,062 | 0,96 | 0,11 | (2.84) |
| $\text{Cd}_{\text{HNO}_3} \rightarrow \text{Cd}_{\text{AR}}$ | 0,028 | 0,877 | 0,009 | 0,081 | 0,96 | 0,10 | (2.85) |

Nota: $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ e $[\text{Cd}_{\text{HNO}_3}]$ expressos em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; [M.O.] e [argila] em %

2.2.4.4. Relação entre os diferentes tipos de valores de pH

O valor do pH, utilizado como variável independente nas diversas funções apresentadas, surge, consoante a regressão, determinado seja na solução do solo, obtida de várias formas (pH_{ss}), seja no solo, obtido por extração aquosa ($\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$), ou por extração com CaCl_2 0,01 M [$\text{pH}(\text{CaCl}_2)$] ou, ainda, com KCl 0,1 M [$\text{pH}(\text{KCl})$].

Embora presente, como variável independente, numa série de equações propostas por diversos autores, o pH não é analisado, em rotina, na solução do solo sendo, mais frequentemente, medido numa suspensão solo: solução. Torna-se, assim, pertinente encontrar uma relação entre os vários tipos de pH, por forma a poder aplicar funções que utilizem o pH_{ss} em solos cujo pH foi analisado por outro método, quando necessário.

Assim, De Vries *et al.* (2005b) estudaram as relações $\text{pH}_{\text{ss}} - \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - \text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{CaCl}_2)$, com base num conjunto de várias centenas de amostras de solo obtidas de diferentes estudos. A grande maioria desses solos tinha ocupação florestal. Dos 630 locais amostrados, 510 localizavam-se nos Países Baixos e 120 encontravam-se distribuídos pela Europa, fazendo parte da rede de monitorização intensiva estabelecida no âmbito do programa *ICP Forests*. Refira-se que a relação $\text{pH}_{\text{ss}} - \text{pH}(\text{CaCl}_2)$ foi desenvolvida apenas a partir deste conjunto de amostras provenientes do *ICP Forests*. As amostras de terra e de solução do solo foram colhidas a diferentes profundidades, chegando nalguns estudos a ir até 100 cm. Os referidos autores não explicitam nem a concentração das soluções salinas utilizadas (deduzindo-se que sejam as classicamente consideradas), nem a proporção solo: solução. Refere-se, a propósito, que pelo menos no caso da rede UN/ECE *ICP Forests*, a determinação do $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ no solo é obrigatoriamente feita pela norma ISO 10390 e, em consequência, utilizada uma relação solo: solução de 1:5.

As funções de transferência obtidas por de Vries *et al.* (2005b) são apresentadas na Tabela 2.61. Segundo aqueles autores, as relações entre o pH_{ss} e o $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ e o $\text{pH}(\text{KCl})$ são boas e permitem a utilização de uma única função, independentemente do tipo de solo. Já no caso da relação do pH_{ss} com o $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$, não foram conseguidos bons ajustamentos, especialmente nos solos arenosos.

Tabela 2.61 – Funções de transferência desenvolvidas para estimar o pH_{ss} a partir do $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$, do $\text{pH}(\text{KCl})$ ou, ainda, do $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$, de acordo com o tipo de solo (adaptado de De Vries *et al.*, 2005b)

| Tipo de solo | Variável independente | n | $\text{pH}_{\text{ss}} = e \cdot \text{pH}_x + f$ | | se_y | r^2 | Eq. |
|----------------|---------------------------------|------|---|---------|---------------|-------|--------|
| | | | e | f | | | |
| Arenoso | $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ | 643 | 0,9582 | -0,0246 | 0,352 | 0,78 | (2.86) |
| | $\text{pH}(\text{KCl})$ | 549 | 0,7811 | 1,0950 | 0,306 | 0,81 | (2.87) |
| | $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ | 169 | 0,6218 | 2,327 | 0,695 | 0,26 | (2.88) |
| Franco | $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ | 122 | 0,9673 | -0,020 | 0,362 | 0,83 | (2.89) |
| | $\text{pH}(\text{KCl})$ | 118 | 1,0595 | 0,175 | 0,345 | 0,84 | (2.90) |
| Argiloso | $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ | 261 | 0,9311 | 0,570 | 0,567 | 0,79 | (2.91) |
| | $\text{pH}(\text{KCl})$ | 119 | 0,7125 | 2,567 | 0,479 | 0,75 | (2.92) |
| | $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ | 239 | 0,9910 | 0,917 | 0,739 | 0,60 | (2.93) |
| Turfoso | $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ | 116 | 1,3630 | -1,334 | 0,389 | 0,81 | (2.94) |
| | $\text{pH}(\text{KCl})$ | 116 | 1,1390 | 0,485 | 0,328 | 0,86 | (2.95) |
| Todos os solos | $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ | 1145 | 1,0462 | -0,2847 | 0,453 | 0,84 | (2.96) |
| | $\text{pH}(\text{KCl})$ | 905 | 0,9692 | 0,6233 | 0,491 | 0,80 | (2.97) |
| | $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ | 413 | 0,8834 | 1,317 | 0,741 | 0,49 | (2.98) |

Em fórmula:

Os estudos de comparação de métodos procurando derivar funções de transferência entre as diferentes metodologias de análise de um dado parâmetro são bastante importantes, na medida em que permitem estimar uma fração a partir de outra e, assim, utilizar dados que de outra forma estariam indisponíveis.

Estes estudos tornam-se indispensáveis quando normas internacionais passam a substituir métodos analíticos de uso mais “local” ou nacional.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

O estudo comparativo de métodos de análise do Cd disponível para as culturas envolveu dois ensaios em vaso, levados a cabo no Horto de Química Agrícola “Boaventura de Azevedo”, situado na Tapada da Ajuda.

O objetivo destes ensaios em vaso foi avaliar e comparar dois métodos de análise como indicadores do teor fitodisponível de Cd. Utilizou-se, para isso, um conjunto de 32 macroamostras de terra, colhidas em vários locais dispersos pelo País. Os dois ensaios são semelhantes na conceção, diferindo apenas nas plantas usadas como indicadoras: trigo e alface.

O segundo grupo de dados experimentais foi obtido a partir da análise de amostras da camada superficial de solos, com ocupação agrícola e florestal, colhidas em 212 locais coincidentes ou na vizinhança dos nós da rede comunitária de 16 x 16 km de malha, distribuídos por todo o território continental português.

Com a análise deste segundo grupo de dados, procurou-se obter valores de referência para o teor de Cd ambientalmente disponível nos solos portugueses e estabelecer uma função de regressão / transferência entre teor de Cd ambientalmente disponível e o teor pseudototal de Cd (extraído com água-régia) no solo, associando outras características como variáveis independentes. Essa função, a existir, contribuirá para estimar a disponibilidade ambiental de Cd em solos para os quais os valores daquelas características foram, previamente, determinados.

3.2. Modo operativo

3.2.1. Estudo comparativo de métodos: ensaios em vaso

Para realizar este trabalho, seguiu-se a técnica mais comumente utilizada na seleção de métodos laboratoriais, proposta por Raij & Bataglia (1991) e que consiste em: (i) cultivar uma planta em vasos contendo diferentes tipos de solo, com concentrações variadas de Cd; (ii) efetuar uma adubação completa em todos os vasos; (iii) realizado o ensaio, estimar correlações entre os teores de Cd absorvido pela planta e os presentes no solo, determinados através de diferentes métodos, dando preferência aos que apresentarem coeficientes de correlação mais elevados.

Sendo os “frutos e vegetais” seguidos dos “cereais e os produtos da panificação” as principais fontes de Cd na dieta média de um europeu - representando cerca de 2/3 da ingestão média de Cd (EC-DGHCP, 2004) - decidiu-se escolher uma cultura de cada grupo: uma hortícola de folha que, tendencialmente, acumula mais Cd e um cereal que, embora acumule menos Cd, constitui uma fonte importante daquele elemento, dada a sua relevância na dieta humana.

Entre as hortícolas de folha, optou-se pela alface, por ser uma cultura facilmente controlada em ensaios em vaso. No tocante aos cereais, a opção foi para o trigo pois, para além de ser importante na dieta humana, é uma cultura largamente cultivada na Europa e também em Portugal Continental, sendo considerado por De Vries *et al.* (2005b), como um bom indicador do efeito do Cd, presente nos solos aráveis, para a saúde humana.

3.2.2. Obtenção de valores de referência do teor disponível de Cd nos solos portugueses

Os valores de referência que se procuraram obter neste trabalho, para os solos do território continental português, foram:

- O valor de referência pedogeoquímico, ou seja, relativo ao teor de Cd disponível no solo resultante de processos geológicos e pedológicos, excluindo qualquer entrada de origem antrópica. Corresponde ao conceito de “*pedo-geochemical background value*” apresentado pela norma ISO 19258:2005;
- O valor de referência em solos cultivados, ou seja, relativo ao teor de Cd disponível no solo resultante de processos geológicos e pedológicos mas incluindo o enriquecimento ubíquo resultante de fontes difusas. Corresponde ao conceito de “*background value*” apresentado pela norma ISO 19258:2005.

Para obter estes dados optou-se pela análise de dois conjuntos de amostras - um de solos florestais e outro de solos com ocupação agrícola - provenientes dos dois projetos de investigação (Biosoil e PIDDAC 906/99) e no âmbito dos quais já tinham sido caracterizados um conjunto de parâmetros básicos do solo necessários para a interpretação dos resultados do Cd disponível.

3.3. Métodos analíticos

Da variedade de métodos existentes, a opção inicial foi das soluções salinas não tamponadas, pois o objetivo do trabalho era tentar avaliar o Cd que estava disponível para as plantas a curto prazo (na solução e na fração de troca).

Neste grupo de soluções, a escolha recaiu no CaCl_2 0,01 M - um dos métodos mais utilizados - e no NH_4NO_3 1 M que, entretanto, tinha passado a norma internacional ISO 19730:2008.

Nenhum dos referidos métodos estava implementado no laboratório onde decorreu o estudo, nem ao nível da extração, nem da determinação. Houve, por isso, que proceder à sua implementação e validação.

3.4. Ensaio em vaso

3.4.1. Macroamostras de terra utilizadas nos ensaios em vaso

Em 2004 procedeu-se à colheita e preparação de 32 macroamostras de terra da camada superficial (0-20 cm) de solos sob utilização agrícola. A sua localização pode visualizar-se na Figura 3.1.

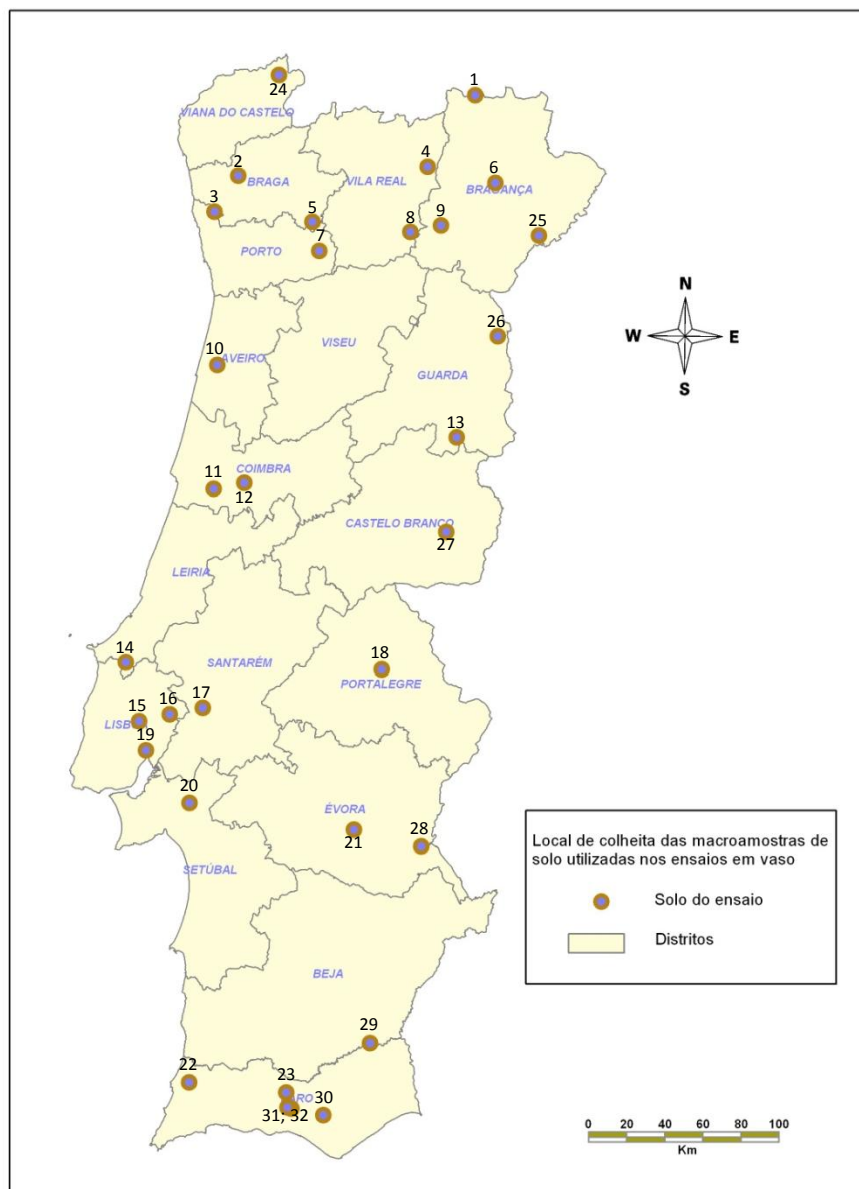


Figura 3.1 – Local de colheita de macroamostras dos solos utilizados nos ensaios em vaso

No próprio campo, cada macroamostra foi passada por um crivo de plástico com 4 mm de malha, sendo recolhidos cerca de 70 kg de terra crivada, que foi misturada e colocada em dois sacos de ráfia branca, novos (Figuras 3.2 e 3.3). Este material de estudo deu entrada no ex-LQARS em Dezembro de 2004.



Figuras 3.2 e 3.3 – Colheita e crivagem inicial das macroamostras (fotos de Ramiro Oliveira e Francisco Santos)

Na Tabela 3.1 apresentam-se as características físico-químicas das macroamostras dos solos utilizadas nos ensaios. Foi com base nesta análise que se definiu a adubação de base a efetuar e se aferiu a necessidade de correção prévia da reação do solo, por forma a permitir o desenvolvimento adequado das culturas ensaiadas. Apresentam-se, ainda, os teores de metais pesados extraídos por água-régia.

Como se pode observar na referida tabela, os solos utilizados neste estudo apresentam uma grande variabilidade de características agropedológicas: textura variando do arenoso ao argiloso; reação muito ácida a alcalina, mas predominantemente ácida; teores baixos a muito altos de M.O.; grau de saturação (V) variando do muito baixo a muito alto, tal como a SCT; capacidade de troca catiónica potencial ($CTCp_{(7,0)}$) variando do muito baixo ao alto. A análise da C.E. revelou estarmos em presença de solos sem efeitos salinos ou muito pouco salinos (só três solos eram pouco salinos)¹.

¹ A classificação dos parâmetros analisados é feita de acordo com o Manual de Fertilização das Culturas (INIAP-LQARS, 2006)

Tabela 3.1 - Características físicas e químicas dos solos utilizados nos ensaios em vaso

| Solo | EG | Análise textural | | | | Carb. | pH | pH | M.O. | Ntot | Fósforo extr. | Potássio extr. | Mg extr. |
|---------|-------|------------------|------|------|--------|-----------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--|--|------------------------|
| | 2-4mm | Areia | Limo | Arg. | Class. | tot | (H ₂ O) | (CaCl ₂) | | | (mg·kg ⁻¹ P ₂ O ₅) | (mg·kg ⁻¹ K ₂ O) | (mg·kg ⁻¹) |
| | (%) | (%) | (%) | (%) | | (g·kg ⁻¹) | | | (g·kg ⁻¹) | (mg·g ⁻¹) | | | |
| S1 | 16,0 | 89,5 | 7,9 | 2,6 | AF | - | 4,6 | 4,3 | 52 | 2,1 | 160 A | 169 A | 15 MB |
| S2 | 3,7 | 76,5 | 18,9 | 4,6 | FA | - | 5,9 | 5,3 | 50 | 2,0 | 460 MA | 752 MA | 92 A |
| S3 | 11,9 | 72,5 | 18,9 | 8,6 | FA | - | 6,3 | 5,9 | 94 | 4,1 | 842 MA | 1320 MA | 202 MA |
| S4 | 20,4 | 88,5 | 7,9 | 3,6 | AF | - | 5,2 | 4,5 | 25 | 0,8 | 270 MA | 159 A | 32 B |
| S5 | 1,4 | 80,5 | 11,9 | 7,6 | FA | - | 4,3 | 3,9 | 34 | 1,2 | 122 A | 65 M | 10 MB |
| S6 | 4,7 | 44,5 | 16,9 | 38,6 | FG | - | 7,3 | 6,5 | 16 | 0,5 | 566 MA | 220 MA | 548 MA |
| S7 | 17,2 | 89,0 | 7,7 | 3,3 | AF | - | 6,0 | 5,2 | 42 | 1,8 | 111 A | 260 MA | 132 MA |
| S8 | 8,3 | 83,0 | 9,7 | 7,3 | FA | - | 4,4 | 3,9 | 26 | 1,0 | 195 A | 169 A | 45 B |
| S9 | 8,8 | 77,0 | 14,7 | 8,3 | FA | - | 5,7 | 5,3 | 24 | 1,0 | 60 MA | 270 MA | 162 MA |
| S10 | 14,1 | 85,0 | 9,7 | 5,3 | AF | - | 6,2 | 5,5 | 21 | 0,8 | 474 MA | 512 MA | 65 M |
| S11 | 7,0 | 87,0 | 7,7 | 5,3 | AF | 8 | 7,5 | 7,1 | 22 | 0,7 | 718 MA | 220 MA | 68 M |
| S12 | 0,8 | 42,0 | 22,6 | 35,4 | FG | 12 | 8,2 | 7,4 | 37 | 1,5 | 176 A | 550 MA | 202 MA |
| S13 | 17,5 | 82,0 | 10,6 | 7,4 | FA | - | 4,4 | 4,0 | 26 | 1,0 | 149 A | 102 A | 38 B |
| S14 | 4,5 | 62,0 | 9,6 | 28,4 | FGA | - | 5,8 | 5,5 | 8,8 | 0,19 | 111 A | 320 MA | 358 MA |
| S15 | 3,3 | 29,1 | 25,6 | 45,3 | GL | 80 | 8,0 | 7,5 | 29 | 1,1 | 70 M | 355 MA | 215 MA |
| S16 | 0,3 | 19,1 | 28,6 | 52,3 | GL | - | 6,0 | 5,6 | 61 | 2,9 | 240 MA | 1140 MA | 735 MA |
| S17 | 0,2 | 97,1 | 1,6 | 1,3 | A | - | 5,9 | 5,2 | 5,9 | <0,13 | 66 M | 82 M | 35 B |
| S18 | 11,7 | 67,1 | 21,6 | 11,3 | FA | - | 5,4 | 4,7 | 14 | 0,48 | < 23 MB | 176 A | 120 A |
| S19 | 5,8 | 42,1 | 24,6 | 33,3 | FG | 20 | 8,1 | 7,4 | 37 | 1,7 | 360 MA | 720 MA | 442 MA |
| S20 | 0,3 | 98,4 | 1,6 | 0,0 | A | - | 5,9 | 5,3 | 5,5 | <0,13 | 92 M | 113 A | 48 B |
| S21 | 7,8 | 79,4 | 10,6 | 10,0 | FA | - | 5,4 | 4,9 | 6,3 | <0,13 | 67 M | 51 M | 140 MA |
| S22 | 8,1 | 45,0 | 26,8 | 28,2 | FG | - | 5,4 | 4,9 | 34 | 1,0 | < 23 MB | 131 A | 302 MA |
| S23 | 10,4 | 43,0 | 23,8 | 33,2 | FG | 17 | 8,3 | 7,5 | 20 | 1,1 | 187 A | 127 A | 350 MA |
| S24 | 6,4 | 89,0 | 8,8 | 2,2 | AF | - | 5,0 | 4,5 | 99 | 3,6 | 32 B | 131 A | 52 B |
| S25 | 8,3 | 79,0 | 14,8 | 6,2 | FA | - | 4,7 | 4,1 | 11 | 0,29 | 39 B | 51 M | 12 MB |
| S26 | 4,7 | 77,3 | 14,9 | 7,8 | FA | - | 5,8 | 5,4 | 14 | 0,38 | 254 MA | 464 MA | 90 M |
| S27 | 23,6 | 79,3 | 10,9 | 9,8 | FA | - | 5,1 | 4,1 | 7,0 | <0,13 | 75 M | 133 A | 60 B |
| S28 | 9,5 | 54,3 | 30,9 | 14,8 | FL | - | 6,4 | 5,8 | 17 | 0,5 | 27 B | 163 A | 180 MA |
| S29 | 9,4 | 76,3 | 12,9 | 10,8 | FA | - | 5,6 | 5,1 | 18 | 0,9 | 21 MB | 88 M | 162 MA |
| S30 | 8,4 | 96,3 | 1,9 | 1,8 | A | 342 | 8,2 | 7,5 | 39 | 1,2 | < 23 MB | 456 MA | 118 A |
| S31 | 5,6 | 44,0 | 22,0 | 34,0 | FG | - | 7,2 | 6,7 | 50 | 1,7 | < 23 MB | 570 MA | 185 MA |
| S32 | 6,7 | 28,0 | 15,0 | 57,0 | G | <5 | 7,8 | 6,9 | 20 | 0,8 | < 23 MB | 512 MA | 335 MA |
| LQ | | | | | | 1 | | | 2,5 | 0,13 | 23 | 24 | 1,8 |
| Mínimo | 0,2 | 19,1 | 1,6 | 0,0 | | 0 | 4,3 | 3,85 | 5,5 | <0,13 | 21 | 51 | 10 |
| Mediana | 8,0 | 77,2 | 13,8 | 8,5 | | - | 5,9 | 5,28 | 25 | 1,0 | 111 | 198 | 126 |
| Média | 8,3 | 68,8 | 14,7 | 16,4 | | - | 6,1 | 5,52 | 30 | 1,2 | 189 | 330 | 173 |
| Máximo | 23,6 | 98,4 | 30,9 | 57,0 | | 342 | 8,3 | 7,50 | 99 | 4,1 | 842 | 1320 | 735 |

Nota: EG – Elementos grosseiros com dimensão 2 a 4 mm; Classificação da textura: AF - areno franco; FA - franco arenoso; FG - franco argiloso; FGA - franco argilo arenoso; G - argiloso; GL - argilo limoso; Carb. tot – Teor total de carbonatos; Classificação do fósforo e potássio: MA - muito alto; A - alto; M - médio; B - baixo; MB - muito baixo;

(continua)

Tabela 3.1 – Características físicas e químicas dos solos utilizados nos ensaios em vaso (cont.)

| Solo | C.E. | Catiões de troca | | | | | | | V | Micronutrientes extr. c/ AAAC-EDTA | | | |
|---------|------|------------------------|--|-------|-------|------|---------------------|-----------------------|-----|------------------------------------|-----------------------------|------|-----|
| | | Ca | Mg | K | Na | SCT | AP _(7,0) | CTCp _(7,0) | | Cu | Fe | Mn | Zn |
| | | (mS·cm ⁻¹) | (cmol ⁺ ·kg ⁻¹) | | | | | | | (%) | (mg·kg ⁻¹ na MS) | | |
| S1 | 0,25 | 1,0 | 0,3 | 0,32 | <0,14 | 1,6 | 5,7 | 7,3 | 22 | 0,3 | 53 | 21 | 0,7 |
| S2 | 0,23 | 6,0 | 0,9 | 1,56 | <0,14 | 8,5 | 4,5 | 13,0 | 65 | 113 | 147 | 55 | 16 |
| S3 | 0,99 | 14,1 | 2,8 | 2,46 | 0,40 | 19,8 | 2,2 | 22,0 | 90 | 66 | 531 | 69 | 34 |
| S4 | 0,11 | 1,1 | 0,3 | 0,31 | <0,14 | 1,7 | 4,4 | 6,1 | 28 | 3,2 | 96 | 5 | 1,1 |
| S5 | 0,07 | <0,6 | 0,1 | <0,22 | <0,14 | 0,5 | 6,0 | 6,5 | 8 | 15 | 81 | 15 | 1,0 |
| S6 | 0,06 | 19,8 | 6,4 | 0,39 | <0,14 | 26,7 | 0,0 | 26,7 | 100 | 5,6 | 163 | 434 | 2,6 |
| S7 | 0,11 | 5,1 | 1,1 | 0,55 | <0,14 | 6,8 | 2,8 | 9,6 | 71 | 2,8 | 69 | 8 | 3,2 |
| S8 | 0,19 | 1,3 | 0,4 | 0,33 | <0,14 | 2,1 | 4,5 | 6,6 | 31 | 12 | 154 | 23 | 3,2 |
| S9 | 0,20 | 3,4 | 1,7 | 0,51 | <0,14 | 5,7 | 2,4 | 8,1 | 70 | 1,8 | 95 | 61 | 1,4 |
| S10 | 0,30 | 3,3 | 0,7 | 0,88 | <0,14 | 5,0 | 2,3 | 7,3 | 69 | 20 | 125 | 19 | 17 |
| S11 | 1,01 | 8,0 | 0,5 | 0,36 | <0,14 | 8,9 | 0,0 | 8,9 | 100 | 10 | 103 | 166 | 7,3 |
| S12 | 0,14 | 16,3 | 1,9 | 0,97 | <0,14 | 19,2 | 0,0 | 19,2 | 100 | 144 | 171 | 920 | 20 |
| S13 | 0,23 | 0,9 | 0,2 | 0,23 | <0,14 | 1,3 | 5,5 | 6,8 | 20 | 0,2 | 51 | 27 | 0,3 |
| S14 | 0,31 | 8,6 | 4,7 | 0,59 | <0,14 | 14,0 | 1,8 | 15,8 | 89 | 12 | 45 | 110 | 2,0 |
| S15 | 0,58 | 24,0 | 1,6 | 0,69 | 0,26 | 26,5 | 0,0 | 26,5 | 100 | 5,9 | 81 | 157 | 2,0 |
| S16 | 0,49 | 11,8 | 7,7 | 2,22 | 0,64 | 22,4 | 2,0 | 24,4 | 92 | 4,7 | 322 | 104 | 5,3 |
| S17 | 0,15 | 1,2 | 0,3 | <0,22 | <0,14 | 1,6 | 2,4 | 4,0 | 40 | 0,7 | 16 | 2 | 0,6 |
| S18 | 0,15 | 2,7 | 1,7 | 0,31 | 0,28 | 5,0 | 3,6 | 8,6 | 58 | 1,6 | 105 | 107 | 2,2 |
| S19 | 0,40 | 16,8 | 4,7 | 1,27 | 0,68 | 23,4 | 0,0 | 23,4 | 100 | 5,9 | 203 | 307 | 9,4 |
| S20 | 0,47 | 0,9 | 0,2 | <0,22 | <0,14 | 1,3 | 1,6 | 2,9 | 45 | 0,6 | 14 | 7 | 1,6 |
| S21 | 0,26 | 3,0 | 1,2 | <0,22 | 0,26 | 4,5 | 2,1 | 6,6 | 68 | 0,8 | 88 | 77 | 0,6 |
| S22 | 1,04 | 1,5 | 2,0 | 0,25 | 2,19 | 5,9 | 4,3 | 10,2 | 58 | 1,8 | 127 | 21 | 1,7 |
| S23 | 0,26 | 12,1 | 2,9 | <0,22 | 0,16 | 15,4 | 0,0 | 15,4 | 100 | 5,0 | 93 | 413 | 4,1 |
| S24 | 0,18 | 1,3 | 0,4 | 0,27 | <0,14 | 2,0 | 5,5 | 7,5 | 27 | 1,2 | 79 | 29 | 1,8 |
| S25 | 0,07 | 0,8 | <0,1 | <0,22 | <0,14 | 1,0 | 5,8 | 6,8 | 15 | 0,4 | 28 | 3 | 0,4 |
| S26 | 0,23 | 3,9 | 0,7 | 0,76 | <0,14 | 5,4 | 4,3 | 9,7 | 56 | 29 | 126 | 150 | 8,4 |
| S27 | 0,05 | 1,0 | 0,5 | <0,22 | <0,14 | 1,7 | 2,5 | 4,2 | 41 | 0,7 | 83 | 17 | 0,5 |
| S28 | 0,14 | 5,0 | 1,4 | 0,27 | 0,26 | 6,8 | 1,5 | 8,3 | 82 | 2,6 | 65 | 222 | 1,1 |
| S29 | 0,17 | 4,1 | 1,3 | <0,22 | <0,14 | 5,6 | 2,6 | 8,2 | 68 | 2,0 | 98 | 169 | 1,0 |
| S30 | 0,21 | 23,8 | 1,2 | 0,87 | <0,14 | 26,0 | 0,0 | 26,0 | 100 | 4,1 | 394 | 201 | 2,4 |
| S31 | 0,15 | 15,2 | 1,7 | 1,07 | <0,14 | 18,1 | 0,0 | 18,1 | 100 | 5,1 | 114 | 1365 | 5,0 |
| S32 | 0,05 | 12,8 | 3,1 | 0,95 | <0,14 | 16,9 | 0,0 | 16,9 | 100 | 6,2 | 101 | 2184 | 5,0 |
| LQ | | 0,6 | 0,1 | 0,22 | 0,14 | | | | | | | | |
| Mínimo | 0,05 | <0,6 | <0,1 | <0,22 | <0,14 | 0,5 | 0,0 | 2,9 | 8 | 0,2 | 14 | 2 | 0,3 |
| Mediana | 0,21 | 4,0 | 1,2 | 0,36 | <0,14 | 5,8 | 2,4 | 8,8 | 68 | 4,4 | 97 | 73 | 2,1 |
| Média | 0,29 | 7,2 | 1,7 | 0,64 | 0,26 | 9,7 | 2,5 | 12,2 | 66 | 15 | 126 | 233 | 5,1 |
| Máximo | 1,04 | 24,0 | 7,7 | 2,46 | 2,19 | 26,7 | 6,0 | 26,7 | 100 | 144 | 531 | 2184 | 34 |

Nota: C.E. – Condutividade elétrica; SCT – Soma dos catiões de troca Ca, Mg, K e Na; AP_(7,0) – Acidez potencial a pH 7,0; CTCp_(7,0) – Capacidade de Troca Catiônica potencial a pH 7,0; V – Grau de saturação da CTCp_(7,0) pelos catiões de troca Ca, Mg, K e Na

(continua)

Tabela 3.1 – Características físicas e químicas dos solos utilizados nos ensaios em vaso (conclusão)

| Solo | Elementos extraíveis com água-régia | | | | | | | | |
|---------|-------------------------------------|------|-----------------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| | Al | Fe | Cd | Co | Cu | Cr | Ni | Pb | Zn |
| | (% na MS) | | (mg.kg ⁻¹ na MS) | | | | | | |
| S1 | 2,01 | 1,53 | <0,05 | 4,6 | 2,6 | 2,9 | 3,6 | 13 | 58 |
| S2 | 4,02 | 3,66 | 0,08 | 12 | 273 | 27 | 23 | 66 | 151 |
| S3 | 1,95 | 2,99 | 0,23 | 4,8 | 168 | 9,5 | 11 | 34 | 121 |
| S4 | 0,83 | 0,91 | <0,05 | 2,3 | 15 | 1,4 | <2,8 | 8,2 | 47 |
| S5 | 4,18 | 3,44 | <0,05 | 16 | 49 | 81 | 22 | 17 | 55 |
| S6 | 3,55 | 6,15 | <0,05 | 41 | 63 | 102 | 49 | 15 | 72 |
| S7 | 1,85 | 1,54 | 0,08 | 3,5 | 11 | 1,9 | <2,8 | 11 | 60 |
| S8 | 0,58 | 0,63 | <0,05 | 1,6 | 55 | <1,0 | <2,8 | 11 | 31 |
| S9 | 1,83 | 3,10 | <0,05 | 11 | 16 | 25 | 21 | 15 | 53 |
| S10 | 0,75 | 0,58 | 0,12 | < 1,5 | 33 | 2,5 | 3,3 | 21 | 51 |
| S11 | 0,37 | 0,54 | 0,10 | 2,1 | 18 | 4,0 | 3,0 | 8,4 | 22 |
| S12 | 3,32 | 3,67 | 0,23 | 13 | 277 | 32 | 26 | 39 | 156 |
| S13 | 1,74 | 1,00 | <0,05 | 1,5 | < 1,6 | <1,0 | <2,8 | 7,9 | 35 |
| S14 | 1,76 | 1,89 | <0,05 | 6,9 | 33 | 15 | 11 | 15 | 31 |
| S15 | 3,37 | 3,79 | 0,10 | 11 | 21 | 26 | 23 | 18 | 45 |
| S16 | 2,45 | 3,10 | 0,13 | 10 | 16 | 20 | 20 | 25 | 63 |
| S17 | 0,23 | 0,24 | <0,05 | < 1,5 | 2,0 | 1,6 | <2,8 | <6,7 | <5,6 |
| S18 | 1,62 | 3,25 | <0,05 | 12 | 36 | 30 | 20 | 7,7 | 18 |
| S19 | 2,63 | 2,49 | 0,08 | 8,7 | 16 | 16 | 16 | 20 | 61 |
| S20 | 0,13 | 0,10 | <0,05 | < 1,5 | <1,6 | <1,0 | <2,8 | <6,7 | <5,6 |
| S21 | 0,77 | 0,88 | <0,05 | 4,6 | 2,5 | 14 | <2,8 | <6,7 | <5,6 |
| S22 | 0,88 | 2,30 | <0,05 | 6,5 | 16 | 17 | 14 | 18 | 31 |
| S23 | 0,30 | 5,66 | 0,26 | 20 | 44 | 10 | 51 | 33 | 91 |
| S24 | 2,80 | 1,22 | 0,08 | 3,4 | 6,4 | 5,5 | 4,9 | 9,5 | 41 |
| S25 | 0,97 | 2,25 | <0,05 | 5,8 | 11 | 12 | 11 | 15 | 24 |
| S26 | 1,03 | 1,77 | 0,10 | 7,3 | 55 | 18 | 9,8 | 21 | 49 |
| S27 | 0,45 | 0,72 | <0,05 | 1,6 | 4,0 | 4,1 | 3,5 | 7,6 | 17 |
| S28 | 1,83 | 2,02 | <0,05 | 16 | 16 | 19 | 31 | 17 | 54 |
| S29 | 1,59 | 3,30 | <0,05 | 12 | 18 | 20 | 24 | 21 | 52 |
| S30 | 2,35 | 2,03 | 0,09 | 6,1 | 16 | 13 | 16 | 15 | 29 |
| S31 | 3,40 | 3,20 | 0,68 | 24 | 27 | 106 | 49 | 34 | 82 |
| S32 | 4,28 | 7,68 | 1,06 | 24 | 30 | 103 | 50 | 35 | 76 |
| LQ | 0,01 | 0,01 | 0,05 | 1,5 | 1,6 | 1,0 | 2,8 | 6,7 | 5,6 |
| Mínimo | 0,13 | 0,10 | <0,05 | < 1,5 | <1,6 | <1,0 | <2,8 | <6,7 | <5,6 |
| Mediana | 1,79 | 2,14 | <0,05 | 6,7 | 18 | 15 | 12 | 15 | 50 |
| Média | 1,87 | 2,43 | 0,13 | 9,3 | 44 | 24 | 17 | 19 | 53 |
| Máximo | 4,28 | 7,68 | 1,06 | 41 | 277 | 106 | 51 | 66 | 156 |

Os teores dos elementos extraíveis com água-régia (incluindo os metais pesados) nos solos revelaram que estes eram, na sua maioria, não contaminados, apresentando teores dentro do intervalo de valores encontrado por Ferreira (2004) ao efetuar o mapeamento geoquímico de base dos solos do nosso País (Tabela 3.2). No entanto, seis dos solos evidenciam um

enriquecimento com cobre e zinco (solos S2, S3, S5, S6, S12 e S26) que, se pensa, resultar da aplicação de produtos fitofarmacêuticos:

- Os solos S2 e S3 são dois solos da região de Entre Douro e Minho (EDM), concelhos de Vila Verde e Póvoa do Varzim, respetivamente, com textura franco-arenosa, reação pouco ácida, muito ricos em M.O. e nutrientes. À data da colheita, o solo S2 estava inculto, revelando ter sido ocupado anteriormente por uma horta, e o solo S3 estava cultivado com uma consociação milho-azevém-hortícolas;
- O solo S5, também de EDM (concelho de Celorico de Basto), encontrava-se igualmente inculto à data da colheita, mas com sinais de ocupação anterior com horta. Destaca-se por uma reação muito ácida, baixa CTC_{p(7,0)} e com apenas 8 % V, o que faz antever uma disponibilidade acrescida dos elementos metálicos para as culturas;
- O solo S12 é um solo colhido no concelho de Coimbra, de textura franco-argilosa, reação pouco alcalina e teores médios de M.O. Sendo os teores dos elementos vestigiais naturalmente mais altos nos solos com esta textura, crê-se que revele, ainda, contaminação difusa com Cu e Zn, pois estava ocupado com vinha. Idêntica ocupação tinha o solo S26, colhido na Beira Interior, no concelho de Figueira de Castelo Rodrigo;
- O solo S6, colhido no concelho de Macedo de Cavaleiros (Trás-os-Montes e Alto Douro), tem uma textura franco-argilosa, reação neutra e teor baixo de M.O.. Revelava teores mais elevados dos vários metais pesados, exceto de Pb e estava ocupado por olival e cereais à data da colheita.

Os teores mais elevados de Cd_{AR} são de origem natural, ocorrendo em dois solos do Algarve (S31 e S32), derivados de rochas calcárias.

Tabela 3.2 - Estatística descritiva relativa à concentração pseudototal de elementos maiores (Al, Fe) e elementos vestigiais (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) observada por Ferreira (2004) na camada superficial (0-25 cm) de solos de Portugal. Análise feita na fração terra fina (< 2 mm) (*n*=165) (adaptado de Ferreira, 2004)

| | Elementos extraíveis com água-régia | | | | | | | | |
|--------------|-------------------------------------|------|------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Al | Fe | Cd | Co | Cu | Cr | Ni | Pb | Zn |
| | (%) | (%) | (mg·kg ⁻¹) | | | | | | |
| Mínimo | 0,05 | 0,04 | <0,2 | <1 | < 1 | < 1 | <1 | <2 | <1 |
| Percentil 25 | 1,06 | 1,14 | <0,2 | 2 | 4 | 6 | 3 | 9 | 23 |
| Mediana | 1,73 | 2,22 | <0,2 | 8 | 16 | 21 | 14 | 15 | 45 |
| Média | 1,69 | 2,41 | 0,3 | 10 | 19 | 27 | 19 | 19 | 51 |
| Percentil 75 | 2,31 | 3,81 | 0,4 | 16 | 28 | 35 | 32 | 22 | 63 |
| Percentil 90 | 2,83 | 4,46 | 0,6 | 23 | 40 | 51 | 45 | 36 | 94 |
| Máximo | 5,28 | 6,29 | 1,7 | 92 | 111 | 223 | 119 | 108 | 589 |

Dado que os minerais primários constituem uma fonte direta dos elementos vestigiais, especialmente nos solos não contaminados, procedeu-se à caracterização mineralógica semi-quantitativa da fração argila, que se apresenta na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Mineralogia da fração argila dos solos utilizados nos ensaios em vaso.

| Solo n.º | Caulinite | Micáceos | Vermiculite | Esmectite | Goethite | Interestratificados 10-14 | Gibbsite | Quartzo | Feldspatos | Outros |
|----------|-----------|----------|-------------|-----------|----------|---------------------------|----------|---------|------------|-------------|
| S1 | 1 | 2 | 4+ | | v | 4 | v | 4 | 4 | |
| S2 | 1 | 4 | | | 4 | 4 | 4 | v | | |
| S3 | 1 | 3- | v | | 4 | 4 | 3- | 4 | v | Anfíbola? |
| S4 | 1 | 2 | | | v | | v | v | v | |
| S5 | 1 | 4 | 4 | | v | v | 3- | v | v | |
| S6 | 1 | 4 | 3+ | 4 | 4 | v | 4+ | v | v | Clorite (v) |
| S7 | 1 | 1 | 3- | | v | v | 4 | v | 4 | |
| S8 | 1 | 3 | v | | v | 4 | v | v | v | |
| S9 | 1 | 2+ | 4 | | v | v | v | v | v | Clorite (v) |
| S10 | 1 | 3 | 4 | | v | 4 | 4+ | v | v | |
| S11 | 1 | 3- | 4 | | v | v | | v | v | |
| S12 | 1 | 1 | | | 4 | | | v | v | |
| S13 | 1 | 3 | v | | v | v | 3 | v | 4 | |
| S14 | 1 | 3 | 3 | | v | 4 | | v | v | |
| S15 | 1 | 3 | 3 | | 4 | v | v | v | v | Clorite (v) |
| S16 | 1 | 2 | 4 | | | v | | v | v | Clorite (v) |
| S17 | 1 | 4+ | 4+ | | v | v | v | 4 | 4 | Clorite (v) |
| S18 | 1 | 2 | 3- | | 4 | 4 | v | v | v | |
| S19 | 1 | 2 | 4 | | v | v | ? | v | v | Clorite (v) |
| S20 | 1 | 4- | 4 | | v | v | 4 | 4 | 4 | |
| S21 | 1 | 4+ | 3 | | v | 4 | v | v | v | |
| S22 | 2+ | 1 | | | 4+ | | | v | v | |
| S23 | 1 | 1 | v | | 4 | | | v | v | |
| S24 | 2 | 2 | 4 | | v | 4 | 2 | v | v | |
| S25 | 1 | 3 | v | | 4 | v | v | v | v | |
| S26 | 1 | 2 | v | | 4 | v | | v | v | |
| S27 | 1 | 2- | 3- | | v | | | 4 | v | Clorite (v) |
| S28 | 1 | 2 | v | | 4 | v | | v | v | |
| S29 | 1 | 1 | 4 | | v | v | v | 4 | v | Clorite (v) |
| S30 | 3 | 1 | 4+ | | v | 4 | | v | v | |
| S31 | 1 | 3- | | | 3- | v | | v | 4 | |
| S32 | 1 | 3- | | | 3 | v | v | v | v | |

Nota: 1) fases principais (> 40 %); 2) fases em proporção intermédia (20-40 %); fases menores: 3) 5-20 %; 4) <5 %; 5) <1 %; v – vestígios.

3.4.2. Métodos de análise de terras usados na caracterização geral das macroamostras

De cada macroamostra foi retirada uma amostra representativa de terra, que foi estendida num tabuleiro de plástico e seca em estufa a 35-37 °C, destorroada manualmente e passada por um crivo de 2 mm em polietileno de alta densidade.

Foi sobre a terra fina (< 2 mm) que incidiu a análise dos parâmetros físico-químicos, exceto a determinação das constantes de humidade e da % de elementos grosseiros e de terra fina, que foram analisadas na amostra tal como chegou do campo e foi utilizada nos ensaios em vaso (crivada a 4 mm).

Embora algumas normas internacionais preconizem a utilização de uma toma de terra moída a 0,25 mm (no caso do N e do C) ou a 0,15 mm (no caso dos elementos extraíveis por água-régia), estudos anteriores revelaram ser possível fazer análise na fração terra fina (< 2 mm) sem com isso afetar significativamente a concentração dos vários elementos nem a precisão das análises (Dias *et al.*, 2002, 2010).

Os métodos físico-químicos utilizados na análise das terras foram os que se encontram em uso no ex-LQARS, descritos, de modo sucinto, na Tabela 3.4. Nesta, para além dos métodos analíticos utilizados para a caracterização das macroamostras, são referidos os métodos laboratoriais usados nos ensaios realizados, pelo que a tabela será sucessivamente referida ao longo do texto.

Tabela 3.4 – Métodos laboratoriais utilizados na análise das macroamostras de terra usadas nos ensaios em vaso

| Determinação | Expressão dos resultados | Métodos utilizados |
|---|--------------------------|--|
| Elementos grosseiros (E.G.) | % | Crivagem a 2 mm e pesagem dos elementos grosseiros depois de lavados e secos |
| Análise granulométrica (areia, limo e argila) | % | Densimetria – Determinação dos lotes de areia, limo e argila utilizando um densímetro de Bouyoucos, após dispersão com uma solução de hexametáfosfato de sódio e carbonato de sódio (LQARS, 2008a) |
| Carbonatos totais | g·kg ⁻¹ | Método volumétrico: adição de HCl 4 M à amostra de terra, com consequente decomposição dos carbonatos presentes. O volume de dióxido de carbono produzido é medido num calcímetro da Eijkelkamp® e comparado com o volume de dióxido de carbono produzido por carbonato de cálcio puro (LQARS, 1977) |
| pH(H ₂ O) | | Método potenciométrico: determinação numa suspensão solo: água 1:2,5 m/v com 1 h de contacto, num aparelho PHM 61 da Radiometer® (LAS.PL.20 v01 (2009/05/13)) (LQARS, 2008a) |

(continua)

Tabela 3.4 – Métodos laboratoriais utilizados na análise das macroamostras de terra usadas nos ensaios em vaso (continuação)

| Determinação | Expressão dos resultados | Métodos utilizados |
|----------------------------------|---|---|
| pH(CaCl ₂) | | Método potenciométrico de acordo com a norma ISO 10390:1994: agitação durante 5 min de uma suspensão solo: CaCl ₂ 0,01 M 1:5 v/v, com 2 h repouso antes da determinação potenciométrica, num aparelho PHM 61 da Radiometer® |
| Carbono total e carbono orgânico | g·kg ⁻¹ | Determinação do carbono total por combustão seca num analisador elementar LECO® CNS de acordo com adaptação da Norma ISO 10694:1995 (LQARS, 2008c). Esta adaptação prende-se com o facto de a análise ser feita na terra fina (< 2 mm) e não numa toma moída a 0,25 mm, como especifica a norma. O carbono orgânico é calculado deduzindo ao carbono total o carbono inorgânico presente na forma de carbonatos |
| Matéria orgânica | g·kg ⁻¹ | Estimada multiplicando o teor de carbono orgânico por 1,724, admitindo que a M.O. contém aproximadamente 58 % de carbono |
| Azoto total | mg·g ⁻¹ | Combustão seca num analisador elementar LECO® CNS de acordo com adaptação da Norma ISO 13878:1998. Esta adaptação prende-se com o facto de a análise ser feita na terra fina (< 2 mm) e não numa toma moída a 0,25 mm, como especifica a norma (LQARS, 2010) |
| Fósforo extraível | mg kg ⁻¹ (P ₂ O ₅) | Método de Egner-Riehm modificado: extração com uma solução de lactato de amónio 0,1 N e ácido acético 0,4N, tamponada a pH 3,65-3,75, na proporção solo: solução de 1:20 (m/v), num agitador orbital a 180 rpm, durante 2 h (LQARS, 1977). Doseamento por espectrofotometria de emissão de plasma com detetor ótico (ICP-OES radial simultâneo), a 185,9 nm, num aparelho da Thermo Scientific®, modelo IRIS Interpid II XSP Radial |
| Potássio extraível | mg kg ⁻¹ (K ₂ O) | Método de Egner-Riehm modificado: extração simultânea com a do fósforo (LQARS, 1977). Doseamento por ICP-OES radial simultâneo, a 766,5 nm, num aparelho da Thermo Scientific®, modelo IRIS Interpid II XSP Radial |
| Magnésio extraível | mg kg ⁻¹ (Mg) | Extração com uma solução de acetato de amónio 1 M, a pH 7,0, na proporção solo: solução 1:10 (m/v), num agitador orbital a 180 rpm, durante 30 min. Doseamento por FAAS, num Perkin-Elmer® 3100 (Chapman, 1965; LQARS, 1977). |
| Condutividade elétrica (C.E.) | mS cm ⁻¹ | Método eletroquímico: determinação num extrato aquoso solo: água 1:2 (v/v), num condutivímetro Radiometer® CDM92, com o resultado corrigido para uma temperatura de 25 °C (Rhoades, 1982; LQARS, 2008b). |

(continua)

Tabela 3.4 – Métodos laboratoriais utilizados na análise das macroamostras de terra usadas nos ensaios em vaso (conclusão)

| Determinação | Expressão dos resultados | Métodos utilizados |
|--|-------------------------------------|--|
| Catiões de troca (Ca, Mg, K e Na) e Acidez potencial a pH 7,0 (AP _(7,0)) | cmol ⁺ ·kg ⁻¹ | Extração com uma solução de acetato de amónio 1 M, a pH 7,0, na proporção solo: solução 1:4 (m/v), num agitador orbital a 120 rpm, durante 2h. Doseamento do Ca e do Mg por FAAS num Perkin Elmer® 3100, do K e do Na por fotometria de chama, num aparelho Corning® 400 e da AP _(7,0) por titulação com hidróxido de sódio 0,1 M até pH 7,0 (LQARS, 2008a) |
| Capacidade de troca catiónica potencial a pH 7 (CTCp _(7,0)) | cmol ⁺ ·kg ⁻¹ | Obtida através da soma dos catiões de troca Ca, Mg, K e Na (SCT) com a AP _(7,0) |
| Grau de saturação da CTCp _(7,0) pelo Ca, Mg, K e Na (V) | % | Cálculo pela expressão: $V = (SCT / CTCp_{(7,0)}) \times 100$ |
| Fe, Mn, Zn, Cu extraíveis | mg·kg ⁻¹ | Método de AAAC-EDTA – Extração simultânea com uma solução de acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,02 M, ajustada a pH 4,65, na proporção solo: solução de 1:10 (m/v), num agitador orbital a 180 rpm, durante 30 min. Doseamento FAAS a 248,3 nm, 279,5 nm, 213,9 nm e 324,8 nm, respetivamente para o Fe, Mn, Zn e Cu, num aparelho Perkin Elmer® 3100 (Lakanen & Erviö, 1971; LQARS, 1977) |
| Retenção da humidade a pF 2,5 e pF 4,2 | % | Efetuada na amostra perturbada pelo método da Placa de pressão (pF 2,5) ou membrana de pressão (pF 4,2) (Método interno do ex-LQARS) |
| Elementos extraíveis com água-régia (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) | mg·kg ⁻¹ | Extração, de acordo com a Norma ISO 11466:1995, em 3 g de terra com 28 ml de água-régia (HCl conc. + HNO ₃ conc., na proporção 3:1). Digestão durante 16 h à temperatura ambiente, seguida de fervura, com refluxo, durante 2 h. Determinação do Cd segundo a norma ISO 11047:1998, num espectrofotómetro de absorção atómica com forno de grafite Perkin Elmer® HGA 850, empregando como modificadores de matriz Pd (6 µg/amostra) e NH ₄ H ₂ PO ₄ (50 µg/amostra). Determinação dos outros elementos por ICP-OES, num aparelho da Thermo Scientific®, modelo IRIS Interpid II XSP Radial |
| Humidade | % | Secagem a 105 °C e determinação por gravimetria (método interno do ex-LQARS) |

Para a análise mineralógica semi-quantitativa da argila, procedeu-se primeiro à separação desta fração (< 2 µm) da terra fina. Foi efetuada a destruição da M.O. por oxidação com peróxido de hidrogénio a 30 %, com aquecimento (seguindo o procedimento preconizado na norma ISO 11277:1998. Optou-se por não destruir os carbonatos, pois quer o acetato quer o ácido clorídrico – usados normalmente na destruição daqueles compostos – interferem negativamente com a análise da argila. Seguiu-se a dispersão com hidróxido de sódio 0,1 M, a separação da fração argila por pipetagem, a floculação da mesma com cloreto de magnésio 1 M e a remoção dos cloretos por lavagem com água do tipo II e centrifugação (LQARS, 2008d).

As amostras da fração argila foram analisadas no Departamento de Recursos Naturais, Ambiente e Território, do Instituto Superior de Agronomia por difração de RX, em lâminas orientadas, tendo executado sucessivos varrimentos das amostras secas ao ar, solvatadas com etileno-glicol e aquecidas a 550 °C.

Utilizou-se um difractor Philips® (gerador PW 1732 e goniómetro PW 1050, equipado com uma unidade de controlo PW 1710 comandada por computador com o software PC-APD versão 3.6B). Foi utilizada a radiação K α do cobre, emitida por uma ampola a trabalhar a 40 KV e a 30 mA e uma velocidade de varrimento de 0,02 ° 2 θ s⁻¹ ao longo dos intervalos 2-40 °2 θ , para as amostras no estado natural e 2-15 °2 θ para as glicoladas e para as aquecidas.

A identificação das fases cristalinas presentes foi feita por comparação entre os picos detetados nos difratogramas e padrões de difração constantes de uma base de dados do tipo JCPDS/PDF. A quantificação dos minerais identificados é aproximada e foi estimada a partir da área integrada das suas reflexões características, tendo em conta a respetiva capacidade refletiva.

3.4.3. Descrição dos ensaios em vaso

3.4.3.1. Instalações

Para a realização dos ensaios utilizaram-se as instalações e equipamentos que integram o Horto de Química Agrícola “Boaventura de Azevedo” situado na Tapada da Ajuda (Figuras 3.4 e 3.5).

Esta infraestrutura é constituída por uma estufa-abrigo que ocupa uma área de 460 m² (19,0 × 24,2 m), metade da qual com uma estufa envidraçada em estrutura de alumínio e ferro galvanizado e a metade restante com um abrigo de rede metálica plastificada.

A estufa envidraçada possui dispositivos de abertura e fecho automáticos de janelas de ventilação, no teto e na parede virada a norte, reguláveis com a temperatura interior. Possui instalações elétricas de iluminação, canalizações de água desmineralizada e de água corrente e encontra-se equipada com carros porta vasos especiais, deslizando sobre trilhos *Decauville* com capacidade global para 640 vasos *Kick-brauckman*. Estes carros permitem a rotação dos vasos em conjuntos de 4 ou 16, de modo a que as plantas fiquem em igualdade de condições de luz, temperatura e humidade. Permitem, ainda, a deslocação dos vasos do interior do abrigo de vidro para o de rede, onde permanecem sempre que as condições atmosféricas são favoráveis.

O Horto possui, ainda, uma unidade de apoio destinada à preparação de macroamostras de terra, pesagem e envasamento, secagem de material vegetal, desmineralização da água, etc., constituída por um armazém apetrechado com tulhas para armazenamento de macroamostras, um compartimento com estufas e uma sala de lavagem e pesagem de material vegetal, onde se encontra o sistema de desmineralização de água (Aires, 2007).



Figuras 3.4 e 3.5 – Vista exterior do Horto de Química Agrícola Boaventura de Azevedo (fotos de Cristina Sempiterno Aires)

3.4.3.2. Delineamento experimental

Os ensaios foram organizados em blocos completos casualizados com três repetições, sendo cada tratamento experimental constituído por um dos 32 solos em estudo.

Onze dos solos, mercê da reação ácida que apresentavam e que limitaria o desenvolvimento da cultura ensaiada, receberam uma calagem de forma a elevar o pH para a zona favorável à cultura. Nesses casos, o mesmo solo foi considerado em dois tratamentos experimentais: com e sem calagem. Refira-se, porém, que no ensaio com alface, este procedimento não foi possível, no caso do solo 5, onde só se dispôs de terra em quantidade suficiente para realizar o tratamento com calagem.

Assim, o ensaio com trigo – que se designará ao longo do texto por Ensaio V1T - foi constituído por 43 tratamentos experimentais que, com três repetições, implicou um conjunto de 129 vasos.

O ensaio com alface – que se designará ao longo do texto por V1A - foi constituído por 42 tratamentos experimentais que, com três repetições, corresponderam a 126 vasos.

3.4.3.3. Culturas ensaiadas

Uma das plantas teste ensaiada foi o trigo mole (*Triticum aestivum*, L.), variedade Jordão, sugerida e fornecida pela Direção de Serviços da Fitossanidade e de Materiais de Multiplicação de Plantas, da Direção Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural (DGADR).

Esta variedade de trigo foi obtida pelo INIA / Estação Nacional de Melhoramento de Plantas e está inscrita, desde 1996, no Catálogo Nacional de Variedades. É uma variedade semi precoce, de elevada qualidade para panificação apresentando, segundo a DGADR, um bom desempenho em estudos já efetuados e interesse comercial.

A outra planta teste foi a alface (*Lactuca sativa*, L.), variedade Rainha de Maio. É uma variedade precoce, de produção rápida (com ciclo de 65 dias) e indicada, preferencialmente, para cultivos de Primavera. Apresenta tamanho médio, sendo repolhuda com folhas carnudas lisas de cor verde brilhante, ligeiramente bordeadas de roxo na extremidade.

3.4.3.4. Fertilização efetuada

Nos ensaios em vaso utilizaram-se vasos com capacidade para 1,5 dm³ de terra. O volume de solo explorado pelo sistema radicular foi, naturalmente, menor que em condições de campo. Tal como a rega, a fertilização a efetuar torna-se crítica, interessando que as plantas tenham à sua disposição nutrientes em quantidades e proporções adequadas, por forma a evitar que o seu crescimento e, em consequência, a sua capacidade para absorver Cd e outros metais pesados dos solos, sejam limitados por fatores de ordem nutricional, tanto por deficiência como por excesso.

Os solos utilizados variavam bastante no que respeita aos seus teores em elementos nutritivos disponíveis, nomeadamente em macronutrientes.

Idealmente, conviria aplicar a cada solo uma fertilização perfeitamente ajustada às suas características e tendo em conta, também, as exigências específicas das plantas-teste utilizadas nos estudos. Tal facto tornaria o estudo demasiado trabalhoso e praticamente inexecutável. Houve, por isso, que adotar um critério que conduzisse a uma redução do número de tipos de fertilização a aplicar. Assim, definiram-se seis grupos de solos afins, em função das classes de riqueza em alguns dos macronutrientes mais suscetíveis de gerar desequilíbrios nutricionais, como é o caso do P, do K e do Mg e preparou-se um número limitado de soluções nutritivas consideradas adequadas a cada um desses grupos de solos. Na Tabela 3.5 definem-se esses seis grupos e indica-se o correspondente tipo de solução fertilizante aplicada (SFA).

A fertilização foi feita semanalmente, através da aplicação de 50 ml por vaso da SFA correspondente, no caso dos solos dos grupos 1, 2, 4 e 5. Nos solos dos grupos 3 e 6, aplicou-se em acréscimo às SFA respetivas, igual volume de uma solução 8 mM de Ca(NO₃)₂·4H₂O (designada de SFA/G).

A composição em macro e micronutrientes, bem como em sais fornecedores de macronutrientes das diversas SFA encontram-se, respetivamente, nas Tabelas 3.6 e 3.7:

Tabela 3.5 – Agrupamentos de solos para efeitos de fertilização (em função dos respetivos teores de P, K e Mg) e tipos de soluções fertilizantes aplicadas (SFA) em cada grupo

| Grupos | Teores de | | | Solos | Tipos de SFA |
|--------|-----------|--------|--------------|--|--|
| | P | K | Mg | | |
| 1 | MA | MA | MA A M | S ₂ , S ₃ , S ₆ , S ₁₀ , S ₁₁ , S ₁₆ , S ₁₉ e S ₂₆ | P ₀ K ₀ Mg ₀ (A) |
| 2 | A M | MA | MA A M | S ₇ , S ₁₂ , S ₁₄ , S ₁₅ e S ₂₃ | P ₁ K ₀ Mg ₀ (B) |
| 3 | A M | A M | B MB | S ₁ , S ₄ , S ₅ , S ₈ , S ₁₃ , S ₁₇ , S ₂₀ , e S ₂₇ | P ₁ K ₁ Mg ₁ (C) |
| 4 | B MB | MA | MA A M | S ₉ , S ₃₀ , S ₃₁ e S ₃₂ | P ₂ K ₀ Mg ₀ (D) |
| 5 | B MB | A M | MA A M | S ₁₈ , S ₂₁ , S ₂₂ , S ₂₈ , e S ₂₉ | P ₂ K ₁ Mg ₀ (E) |
| 6 | B MB | A M | B MB | S ₂₄ e S ₂₅ | P ₂ K ₁ Mg ₁ (F) |

MA - muito alto; A - alto; M - médio; B - baixo; MB - muito baixo;

Tabela 3.6 - Composição em macro e micronutrientes das SFA

| SFA | Tipo | Macronutrientes (mM) | | | | | | Micronutrientes (mg·l ⁻¹) | | | |
|-----|---|----------------------|----|----|----|----|---|---------------------------------------|----|---|-----|
| | | N | P | K | Ca | Mg | S | Fe | Mn | B | Mo |
| A | P ₀ K ₀ Mg ₀ | 40 | - | - | - | - | 8 | 16 | 2 | 2 | 0,1 |
| B | P ₁ K ₀ Mg ₀ | 40 | 8 | - | - | - | 8 | 16 | 2 | 2 | 0,1 |
| C | P ₁ K ₁ Mg ₁ | 24 | 8 | 16 | - | 8 | 8 | 16 | 2 | 2 | 0,1 |
| D | P ₂ K ₀ Mg ₀ | 40 | 24 | - | - | - | 8 | 16 | 2 | 2 | 0,1 |
| E | P ₂ K ₁ Mg ₀ | 40 | 24 | 16 | - | - | 8 | 16 | 2 | 2 | 0,1 |
| F | P ₂ K ₁ Mg ₁ | 24 | 24 | 16 | - | 8 | 8 | 16 | 2 | 2 | 0,1 |
| G | - | 16 | - | - | 8 | - | - | - | - | - | - |

Tabela 3.7 – Composição das SFA em sais fornecedores de macronutrientes

| SFA | Tipo | Sais (g·l ⁻¹) | | | | | | |
|-----|---|--|---------------------------------|---|--|------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| | | Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | NH ₄ NO ₃ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | NH ₄ H ₂ PO ₄ | KNO ₃ | KH ₂ PO ₄ | MgSO ₄ ·7H ₂ O |
| A | P ₀ K ₀ Mg ₀ | - | 0,960 | 1,056 | - | - | - | - |
| B | P ₁ K ₀ Mg ₀ | - | 0,640 | 1,056 | 0,920 | - | - | - |
| C | P ₁ K ₁ Mg ₁ | - | - | - | 0,920 | 1,616 | - | 1,970 |
| D | P ₂ K ₀ Mg ₀ | - | - | 1,056 | 2,760 | - | - | - |
| E | P ₂ K ₁ Mg ₀ | - | - | 1,056 | 1,840 | 0,808 | 1,088 | - |
| F | P ₂ K ₁ Mg ₁ | - | - | - | 1,840 | 0,808 | 1,088 | 1,970 |
| G | - | 1,888 | - | - | - | - | - | - |

De referir, ainda, a composição das soluções A, B, C, D, E e F em sais fornecedores de micronutrientes:

- Fe-EDTA a 10 %: 160 mg·l⁻¹;
- Mn-EDTA a 10 %: 20 mg·l⁻¹;
- Na₂B₄O₇·10H₂O: 18 mg·l⁻¹;
- Na₂MoO₄·2H₂O: 0,25 mg·l⁻¹.

As quantidades, em mg, de nutrientes aplicadas semanalmente através de 50ml de SFA, por vaso, foram as constantes na Tabela 3.8:

Para comodidade e eficiência na execução das fertilizações, foram preparadas antecipadamente soluções-mãe (SMF), correspondentes a cada uma das soluções fertilizantes a aplicar. As SMF foram armazenadas em frascos de vidro castanho, devidamente identificadas, sendo conservadas à temperatura ambiente e ao abrigo direto da luz. Imediatamente antes de cada fertilização semanal, preparavam-se as diversas SFA, por diluição de 1:50 das SMF respetivas, com água desionizada do tipo II. A aplicação de 50 ml por vaso da SFA/G, aos solos dos grupos 3 e 6, também foi efetuada semanalmente, mas desfasada 3 dias da outra fertilização, por forma a garantir que o volume de solução aplicada não ultrapassava a quantidade de água necessária para cobrir as necessidades hídricas da cultura.

Tabela 3.8 – Quantidades, em mg, de nutrientes aplicadas semanalmente através de 50 ml de SFA por vaso

| Grupo de solos | SFA | N | P | K | Ca | Mg | S | Fe | Mn | B | Mo |
|----------------|-------|----|------|------|----|-----|------|-----|-----|-----|-------|
| 1 | A | 28 | - | - | - | - | 12,8 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | 0,005 |
| 2 | B | 28 | 12,4 | - | - | - | 12,8 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | 0,005 |
| 3 | C + G | 28 | 12,4 | 31,2 | 16 | 9,7 | 12,8 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | 0,005 |
| 4 | D | 28 | 37,2 | - | - | - | 12,8 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | 0,005 |
| 5 | E | 28 | 37,2 | 31,2 | - | - | 12,8 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | 0,005 |
| 6 | F + G | 28 | 37,2 | 31,2 | 16 | 9,7 | 12,8 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | 0,005 |

No caso do ensaio com alface foram feitas quatro fertilizações azotadas suplementares, em todos os solos, desfasadas da restante fertilização, aplicando 50 ml por vaso da SFA/G.

3.4.3.5. Instalação e condução dos ensaios

Quatro semanas antes da sementeira do trigo e seis semanas antes da sementeira da alface efetuou-se a correção da acidez dos solos S1, S4, S5, S8, S13, S18, S21, S22, S24, S25 E S27. Essa calagem foi feita com hidróxido de cálcio em pó [Ca(OH)₂ p.a.] na quantidade previamente estimada para elevar o pH(H₂O) para 6,5-7,0. A incorporação do corretivo alcalinizante na terra foi feita de forma a conseguir uma distribuição tanto quanto possível uniforme do corretivo na mistura. Adicionou-se depois água desionizada, de forma gradual, até obter um teor de humidade correspondente à capacidade de campo, previamente determinada. As amostras de terra

humedecida foram colocadas em sacos de plástico e de tamanho apropriado, atado e devidamente etiquetado, onde ficaram em incubação, à temperatura ambiente, até à sementeira. Nesse período eram periodicamente abertos, sendo a terra remexida e, desta forma, arejada.

Os vasos de plástico branco usados nos dois ensaios foram convenientemente limpos, ficando mergulhados durante uma noite numa solução ácida de HCl a 5 % sendo depois lavados com água desionizada em quantidade suficiente. Colocaram-se, no fundo de cada vaso, duas redes de plástico de malha apertada para evitar a saída de terra e, entre elas, lâ de vidro na zona correspondente aos três furos do vaso.

Em cada um dos vasos colocou-se uma quantidade de terra crivada por crivo de 4 mm equivalente a cerca de 1,5 dm³ de modo que a superfície de terra ficasse a cerca de 2 cm do bordo do vaso, facilitando assim a tarefa da rega. Consoante o solo (porque estes variavam bastante nas suas características) esse volume correspondeu a uma massa de terra (fração < 4 mm e à humidade inicial) variando entre 1,4 kg (solo 18) e 2,5 kg (solo 20).

Alguns dias antes da sementeira, as amostras de terra que tinham sofrido calagem foram postas a secar ao ar livre, até atingirem um teor de humidade adequado para serem fertilizadas e envasadas, juntamente com os solos correspondentes os restantes tratamentos. Mas, antes da fertilização, foi retirada uma amostra de terra de cada vaso (para estudos laboratoriais), designadas de amostras de terra inicial, sendo referenciadas da seguinte forma: nome do ensaio, tratamento, repetição e referência ao facto de a amostra ser colhida no início do ensaio. Por exemplo, V1T/T3(II)i refere-se à amostra do ensaio de trigo (V1T), tratamento 3, repetição II, colhida no início do ensaio.

Nos solos com níveis baixos ou muito baixos de P extraível (solos dos grupos 4, 5 e 6 - S9, S18, S21, S22, S24, S25, S28, S29, S30, S31 e S32) procedeu-se a uma fertilização fosfatada de fundo no dia anterior à sementeira, com fosfato de potássio (correspondendo a 74 mg P/vaso), sendo o fertilizante cuidadosamente misturado com a terra.

No caso do ensaio com trigo (V1T), a sementeira foi efetuada a 12/12/2005, com 24 sementes por vaso, enterradas uniformemente a cerca de 1 cm de profundidade, após regar o solo até um teor de humidade correspondente a 50 % da capacidade utilizável. A emergência foi variável consoante o solo, considerando-se completa a 25/12/2005. Dezas seis dias após a sementeira, a 28/12/2005 fez-se um desbaste para 12 plantas por vaso.

Os vasos foram casualizados e colocados nos carros porta-vasos. Para garantir a todos idênticas condições de luminosidade, exposição e temperatura, procedeu-se à rotação diária dos mesmos, no carro porta-vasos. Sempre que as condições atmosféricas o permitiram, foram transferidas para o abrigo de rede.

No caso do ensaio com alface (V1A), a sementeira foi feita a 17/05/2006, com 4 sementes colocadas na zona central de cada vaso, de cujas plântulas seria selecionada a melhor,

eliminando-se as restantes. A emergência foi bastante irregular, tendo sido necessário proceder, em 25/05/2006, a transplantações, sempre que possível dentro do mesmo tratamento, entre repetições, ou entre tratamentos em que figurava o mesmo solo. Nos restantes casos procurou-se utilizar plantas de tratamentos com solos de menores teores de Cd.

Em Maio e Junho de 2006, quando decorria o ensaio V1A, ocorreram duas vagas de intenso calor que criaram dificuldades de vária ordem, tornando assaz trabalhosa e complicada a condução deste ensaio.

No decurso dos ensaios procurou manter-se a terra com um teor de humidade entre 40-50 % da sua capacidade utilizável, procedendo às regas necessárias para o efeito, com água desionizada.

O controlo da rega fez-se por pesagem diária dos vasos, sendo mesmo necessário proceder a duas regas diárias, nas alturas mais quentes do decorrer do ensaio com alface, quando a evapotranspiração era maior. Com o aumento do vigor vegetativo das plantas, tornou-se necessário estimar o peso do material vegetal de cada vaso, por forma a descontá-lo ao peso do vaso + terra húmida e, assim, garantir que a humidade da terra se mantinha no nível desejado.

As Figuras 3.6 e 3.7 mostram uma vista geral do ensaio V1T, 5 dias antes da colheita.



Figuras 3.6 e 3.7 – Vista geral do ensaio com trigo a 10 de Fevereiro de 2006, 5 dias antes da colheita

A colheita do ensaio com trigo e registo das produções de biomassa foi feita a 15/02/2006, quando as plantas se encontravam na fase do afilhamento.

O material vegetal foi lavado com água da torneira, seguindo-se duas passagens por água desionizada. Depois de lavado e escorrido, foi colocado em caixas de papel vegetal e posto a secar em estufas de ventilação forçada a 60-65 °C, durante 48 h, a que se seguiu nova pesagem. O material seco foi depois colocado em sacos de plástico, com etiquetas identificativas dentro, e bem fechados.

As Figuras 3.8 e 3.9 mostram uma vista geral do ensaio V1A, 3 dias antes da colheita.

A colheita do ensaio com alface foi efetuada nos dias 4 a 6/07/2006, 47 dias após a sementeira. Rejeitaram-se as folhas velhas de cada alface e registaram-se então as produções de biomassa. Para a lavagem e secagem do material vegetal, seguiu-se o mesmo procedimento do ensaio de trigo.



Figuras 3.8 e 3.9 – Vista geral do ensaio com alface a 1 de Julho de 2006, 3 dias antes da colheita. Efeito da calagem sobre o desenvolvimento da alface, exemplificada com o tratamento T1 (solo 1 com $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 4,6$) e o tratamento T2 (solo 1 calado para $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 6,9$)

3.4.4. Métodos de análise de plantas

A caracterização química do material vegetal produzido nos ensaios foi efetuada após secagem em estufa conforme indicado anteriormente, moenda em moinho de aço inoxidável e homogeneização do material. Os resultados analíticos estão expressos em relação à matéria seca a 100 – 105 °C. Foram determinados os elementos N, P, K, Ca, Mg, Na, S, Fe, Mn, Zn Cu e B, com recurso aos métodos que se descrevem sucintamente na Tabela 3.9.

Relativamente ao método de determinação do Cd no material vegetal, o limite de deteção (LD), medido no extrato, é $0,04 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd, e o LQ é $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd. Os limiares analíticos do método foram determinados pela realização de 45 ensaios em branco. O LQ foi confirmado pela análise de 10 repetições de uma solução com essa concentração, apresentando um coeficiente de variação inferior a 10 %. Assim, referido à amostra de material vegetal e considerando uma toma de 0,5 g de amostra, o procedimento laboratorial tem um LD de $0,004 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd e um LQ de $0,015 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd.

Tabela 3.9 - Métodos laboratoriais utilizados na análise do material vegetal proveniente dos ensaios em vaso

| Determinação | Expressão dos resultados | Métodos utilizados |
|---|--------------------------------|---|
| Azoto e enxofre | % | Combustão seca num analisador elementar LECO® NS 2000 (método interno do ex-LQARS) |
| Fósforo, potássio, cálcio, magnésio e sódio | % | Mineralização por via húmida em micro-ondas, durante 25 min. em sistema de vasos fechados, com uma mistura ácida de HNO_3 + HClO_4 na proporção de 3+1, respetivamente. Doseamento por espectrofotometria de emissão de plasma com detetor ótico (ICP-OES radial simultâneo), num aparelho da Thermo Scientific®, modelo IRIS Interpid II XSP Radial (método interno do ex-LQARS) |
| Ferro, manganês, zinco, cobre e boro | $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | Extração e determinação como indicado para o fósforo, potássio, cálcio magnésio e sódio |
| Cádmio | $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | Extração por via húmida. Doseamento por GFAAS num espectrofotómetro Perkin Elmer® HGA 850, empregando como modificadores de matriz $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($10\mu\text{g}/\text{amostra}$) e Pd ($15\mu\text{g}/\text{amostra}$) |

3.4.5. Métodos de análise do teor de Cd nos solos usados neste estudo comparativo

O estudo comparativo de métodos de extração da fração disponível do Cd envolveu o CaCl_2 0,01 M e o NH_4NO_3 1 M.

Fez-se também a análise da fração pseudototal de Cd, extraído por água-régia de acordo com a norma ISO 11466:1995, procedimento já implementado, há alguns anos, no ex-LQARS.

Assim, a determinação do Cd por GFAAS consistiu na determinação analítica de três matrizes de extratos: duas de extratos da fração disponível do Cd e uma de extrato da fração pseudototal de Cd. As metodologias analíticas foram otimizadas e implementadas no espectrofotómetro Perkin Elmer® modelo HGA 850 existente no polo de Oeiras da UIARN (antigo Departamento de Ciência do Solo da Estação Agronómica Nacional). Os extratos das amostras foram armazenados e conservados sob refrigeração ($4\text{ }^\circ\text{C}$ a $5\text{ }^\circ\text{C}$) e foram posteriormente analisados no laboratório da UIARN em Oeiras.

Para a determinação do $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ seguiu-se a norma ISO 11047:1998. Esta norma recomenda a diluição com água, na proporção 1+4, dos extratos de água-régia por forma a “*abranger a gama de calibração do método muito sensível de absorção atómica com atomização eletrotérmica, e para proteger os tubos de grafite das concentrações de ácido elevadas*”. Embora se tivesse seguido essa recomendação, para a gama de teores de Cd_{AR} característicos dos solos portugueses não se revelou ser necessário diluir as amostras. De facto, sendo verdade que a diluição ajuda a proteger o tubo de grafite, tal implica um limite de quantificação cinco vezes mais elevado, o que

se pode revelar muito limitativo quando os teores de Cd são baixos. Assim, a metodologia de determinação otimizada para o Cd_{AR} permitiu obter um limite de quantificação (LQ) no extrato de 0,3 µg·l⁻¹ Cd. Expresso na terra seca este valor correspondeu a um LQ de 0,05 mg·kg⁻¹ Cd_{AR}, tendo em conta a diluição 1:5, mas corresponderia a um LQ de 0,01 mg·kg⁻¹ Cd_{AR}, não efetuando diluição.

No processo analítico tiveram-se em consideração os seguintes aspetos:

- Os reagentes utilizados na extração foram de grau analítico. Foi utilizado ácido supra puro para a acidificação dos extratos e a preparação dos padrões da curva de calibração;
- A água utilizada em todas as metodologias analíticas foi do tipo I, produzida num aparelho Milli-Q Academic, da Millipore®. A água utilizada para a preparação do material foi do tipo II;
- Para eliminar contaminações, o material de laboratório (balões volumétricos, tubos de centrífuga, funis, frascos e tubos de ensaio de polietileno para armazenamento dos extratos acidificados, etc.) foi previamente imerso numa solução de HCl 1 M durante uma noite, seguido de lavagem abundante com água da torneira e de duas passagens por água do tipo II². As pontas de pipeta Eppendorf® não necessitaram de preparação pois a experiência na sua utilização permitiu confirmar que não são fonte de contaminação com Cd;
- As micropipetas Eppendorf® (modelos Research 10-100 µl, 20-200 µl, 10-1000 µl) e a macropipeta Eppendorf® Research 500-5000 µl foram periodicamente verificadas, de acordo com o procedimento proposto pelo fabricante. Foram adotadas as especificações do fabricante quanto aos valores aceitáveis de exatidão (estimada a partir do valor do erro relativo) e de precisão (estimada pelo coeficiente de variação);
- Os doseadores de frasco utilizados na medição volumétrica das soluções extratantes (Brand® Dispensette III digital e Fortuna® Optifix Basic) foram periodicamente verificados. Foi considerado aceitável uma exatidão de 1 % na medição volumétrica de 50 ml com o Fortuna® Optifix Basic, e de 0,5 % na medição volumétrica de 25 ml com o Brand® Dispensette III digital. A precisão aceitável para os dois doseadores foi de 0,2 %, para os volumes 25 ml de NH₄NO₃ 1 M e 50 ml de CaCl₂ 0,01 M utilizados na extração de cada amostra;
- Na determinação do Cd por GFAAS e por se estar a trabalhar na gama de µg·l⁻¹ (o padrão mais alto da curva de calibração tem 2 µg·l⁻¹ Cd), as contaminações foram evitadas usando sempre o mesmo balão volumétrico para cada padrão da curva. Os balões volumétricos foram lavados com HNO₃ 0,1 M supra puro e aferidos com essa solução quando não estavam em uso. Como solução de limpeza da tubagem

² Na limpeza do material utilizou-se HCl, em vez de HNO₃, pelo facto de no laboratório onde se efetuaram as análises ser também comumente analisado o azoto no solo. Considera-se que essa limpeza com HCl, seguida da passagem cuidadosa por várias águas, não influencia negativamente a análise do Cd no solo, como se confirmou pelas taxas de recuperação do Cd nos materiais de referência externos utilizados quer na extração com CaCl₂ 0,01 M, quer com NH₄NO₃ 1 M (p. 222 e 226, respetivamente).

interna do amostrador automático do espectrofotômetro, foi utilizado HNO_3 0,2 % (preparado a partir do HNO_3 supra puro) e Propanol-2 a 5 %, para eliminar a adsorção dos elementos metálicos às paredes internas, reduzir a tensão superficial e prevenir o crescimento de bactérias;

- Os padrões da curva de calibração, o padrão de controlo da curva e as soluções intermédias com teores de $\text{Cd} < 1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ foram diariamente preparados;
- Analisou-se sempre um Material de Referência Interno (MRI) juntamente com cada conjunto de amostras analisadas;
- A caracterização inicial do MRI e a realização da primeira carta de controlo de qualidade para cada método de análise do Cd foram feitos usando um Material de Referência Externo;
- As análises foram efetuadas em duplicado, sempre que possível;

3.4.5.1. Extração com CaCl_2 0,01 M e determinação por GFAAS

Implementação da extração

A extração com CaCl_2 0,01 M e a determinação de uma série de parâmetros³ foi descrita por Houba *et al.* (2000) num extenso trabalho onde são abordadas, para cada elemento, as diferentes metodologias de determinação analítica (FAAS, GFAAS, ICP-OES e ICP-MS, no caso do Cd).

No procedimento laboratorial de extração utilizou-se o método proposto por Houba *et al.* com algumas adaptações. Estas adaptações foram feitas considerando, também o proposto por outros autores que utilizaram o mesmo método, estando devidamente assinaladas e justificadas ao longo do procedimento laboratorial que se apresenta no Anexo I.

O resumo do processo adotado é o seguinte: 10 g de terra fina ($< 2 \text{ mm}$) são colocados num tubo de centrífuga de 85 ml, ao qual se adicionam 50 ml de uma solução de CaCl_2 0,01 M. Os tubos são fechados e colocados num agitador rotativo a $(30 \pm 2) \text{ rpm}$, durante (120 ± 5) minutos, a $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$. A suspensão é centrifugada a 3000 g durante 10 min. e filtrada (papel sem cinzas, porosidade $2,5 \text{ }\mu\text{m}$). Uma alíquota de 20 ml do filtrado é acidificada e refrigerada a $4 ^\circ\text{C}$ até à posterior determinação do Cd.

Relativamente ao procedimento proposto por Houba *et al.* (2000) a metodologia adotada difere no seguinte:

- Proporção solo: solução 1:5 (*m/v*) em vez de 1:10, seguindo a sugestão dos belgas Van Ranst *et al.* (1999), de modo a conseguir maior número de amostras acima do limite de quantificação (LQ), dado que os teores de Cd, especialmente nos solos não contaminados, são por norma baixos. Esta proporção foi também adotada por

³ pH, carbono orgânico dissolvido, azoto nítrico, amoniacal e total, fósforo solúvel total e ortofosfato dissolvido, Al, Fe, B, Na, K, Mg, Cd, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn e As totais dissolvidos e polifenóis dissolvidos.

outros autores (McLaughlin *et al.*, 1997; Gray *et al.*, 1999; Oliver *et al.*, 1999; Krishnamurti *et al.*, 2000; Mann *et al.*, 2002; Meers *et al.*, 2007a,b; Simmons *et al.*, 2008; Rayment & Lyons, 2010);

- Filtração: Os extratos centrifugados são filtrados, em vez de apenas decantados, por forma a conseguir separar o material orgânico que fica a sobrenadar em numerosas amostras. Esta filtração revela-se indispensável para impedir o entupimento do equipamento de determinação. Tem ainda a vantagem, quando usado o filtro de 0,45 µm, de possibilitar a determinação de outros parâmetros como o carbono orgânico dissolvido, variáveis necessárias aos modelos mecanísticos de cálculo da adsorção dos elementos vestigiais às diferentes fases reativas do solo;
- Centrifugação: 3000 em vez de 1800 g, adotando o seguido na produção do material de referência externo para o controlo de qualidade das análises (Pueyo *et al.*, 2005);
- Acidificação do extrato filtrado: com HNO₃ supra puro, em vez do HCl 1 M adotado por Houba *et al.* (2000), que pretendem determinar também no extrato as várias frações de azoto. Dos vários autores consultados, apenas Lebourg *et al.* (1998) referem que se pode usar HCl ou HNO₃ supra puro. A maioria dos autores utiliza HNO₃ supra puro (de Groot *et al.*, 1998; Oliver *et al.*, 1999; Peijnenburg *et al.*, 2000; Pueyo *et al.*, 2004, 2005; Meers *et al.*, 2007a,b), outros autores não acidificam (McLaughlin *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2006, 2010; MatControl, sd) e outros, ainda, são omissos nesse aspeto.

Implementação da determinação do cádmio, por GFAAS

Implementado o método de extração, houve que implementar e otimizar o procedimento de determinação do Cd por GFAAS no espectrofotómetro Perkin Elmer® HGA 850.

Este aparelho utiliza tubos de grafite cobertos de grafite pirolítica e com plataforma integrada. Tal permite a existência, dentro do tubo de grafite, de um equilíbrio térmico entre a amostra e a atmosfera envolvente durante o passo da atomização, um requisito importante do conceito STPF *Stabilized Temperature Platform Furnace* (forno com condições estabilizadas de temperatura na plataforma). Neste modelo, o tubo de grafite é aquecido longitudinalmente e a correção de fundo é feita com lâmpada de deutério. Para o Cd usou-se lâmpada de cátodo oco, operada entre 4-6 mA, realizando a determinação a um comprimento de onda 228,8 nm. A largura de fenda foi de 0,7 nm.

Ensaiou-se a combinação mais adequada de modificadores de matriz:

- Paládio (Pd) nas proporções⁴ 6 µg/5µl (sugerida por Houba *et al.*, 2000) e 15 µg/5µl (sugerida pela Perkin Elmer®);

⁴ Esta proporção indica a quantidade (µg) de modificador de matriz existente em 5 µl injetados no forno de grafite simultaneamente com 20 µl de cada amostra para análise.

- Fosfato de amónio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) – 50 $\mu\text{g}/5\mu\text{l}$;
- Nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - 10 $\mu\text{g}/5\mu\text{l}$;
- Paládio (6 $\mu\text{g}/5\mu\text{l}$) + Fosfato de amónio (50 $\mu\text{g}/5\mu\text{l}$);
- Paládio (6 $\mu\text{g}/5\mu\text{l}$) + Nitrato de magnésio (10 $\mu\text{g}/5\mu\text{l}$).

O modificador que se revelou mais eficiente foi o paládio. O nitrato de magnésio apresentou áreas de pico muito reduzidas, comparativamente ao paládio e combinado com este não evidenciou melhoria. O fosfato de amónio tem ruído de fundo muito elevado e apresenta um formato de pico indefinido, embora com uma área aceitável. Combinado com o paládio não evidencia melhoria (mantendo um elevado ruído de fundo). Deste modo, optou-se pelo paládio como modificador de matriz para este método, na proporção 6 $\mu\text{g}/5\mu\text{l}$.

Seguindo a sugestão de Temminghoff (1990), reiterada por Houba *et al.* (2000), no dia da análise adicionou-se butanol ao modificador de matriz, com o objetivo de diminuir a tensão superficial, permitindo uma melhor mistura do modificador com o extrato, na plataforma do tubo de grafite.

As temperaturas mais adequadas foram otimizadas, para as várias fases do programa de temperaturas do forno de grafite. Essa otimização foi realizada utilizando uma solução de 1 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ Cd, em matriz acidificada de CaCl_2 0,01 M.

As temperaturas de pirólise foram testadas entre 650 °C e 950 °C e temperaturas de atomização entre 1450 °C e 1750 °C. A melhor combinação das várias fases do programa do forno apresenta-se na Tabela 3.10:

Tabela 3.10 – Programa do forno de grafite otimizado para a determinação do cádmio em matriz de CaCl_2 0,01 M

| Fase | Temp. (°C) | Rampa (s) | Duração (s) | Medição |
|---|------------|-----------|-------------|---------|
| Passo 1 da secagem | 100 | 5 | 20 | |
| Passo 2 da secagem | 140 | 15 | 15 | |
| Pirólise / mineralização | 550 | 10 | 20 | |
| Atomização [#] | 1550 | 0 | 6 | v |
| Limpeza | 2400 | 1 | 3 | |
| Comprimento de onda: 228,8 nm | | | | |
| Largura de fenda: 0,7 nm | | | | |
| Corrente da lâmpada de cátodo oco: 4 – 6 mA | | | | |
| Tempo de integração: 6 s | | | | |
| Volume injetado de amostra: 20 μl | | | | |
| Volume injetado de modificador de matriz: 5 μl | | | | |

[#] interrompido o fluxo de argon nesta fase

Estabeleceram-se padrões para a curva de calibração com as concentrações 0,3 – 0,6 – 1,0 – 1,5 e 2 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de Cd. Verificou-se que a linearidade apresentava homogeneidade de variâncias, pelo que a regressão linear foi o modelo estatístico de regressão utilizado para a curva de calibração.

O LD deste método é de 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd e o LQ é de 0,3 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd. Os limiares analíticos do método foram determinados pela realização de 40 ensaios em branco. O LQ foi confirmado pela análise de 10 repetições de uma solução padrão com essa concentração, apresentando um coeficiente de variação inferior a 10 %. Assim, referido à amostra de terra, o procedimento laboratorial otimizado tem um LD de 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd e um LQ de 1,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd.

A otimização do método de extração do Cd com CaCl_2 0,01 M e sua determinação por GFAAS foi confirmada por análise de um solo de referência espanhol – MAT-SL-0105 - adquirido ao laboratório de preparação de materiais de controlo de qualidade MAT Control (Departamento de Química Analítica, Faculdade de Química da Universidade de Barcelona) e contendo $(330 \pm 30) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$.

O teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ analisado em triplicado no solo MAT-SL-0105 foi de $(346 \pm 17) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd, teores dentro do considerado aceitável para este material de referência, correspondendo a uma taxa de recuperação de 105 %.

O procedimento laboratorial para a determinação do teor de Cd nos extratos de CaCl_2 0,01 M é apresentado no Anexo II.

Preparação de um Material de Referência Interno (MRI)

Para além da implementação do método, procedeu-se à preparação de um solo de referência interno (MRI de Baraçais) a utilizar no controlo de qualidade das análises, de acordo com o procedimento proposto por van Reewijk (1998).

Foram preparados 30 frascos de MRI. Realizaram-se os testes de homogeneidade para verificar se os frascos eram representativos da mesma amostra e se cada frasco era homogéneo. Estes testes foram realizados segundo o teste da média dos 30 frascos (*Check on the Mean*) e segundo o teste da diferença entre duplicados (*Check on the range of duplicates*) para verificar a homogeneidade de cada frasco. Os parâmetros utilizados para este estudo de homogeneidade foram os da análise do C e N totais, pois na altura ainda não se tinha implementado a determinação do Cd em extratos de CaCl_2 0,01 M. Dos 30 frascos iniciais passaram os testes de homogeneidade 28 frascos, que foram posteriormente caracterizados quanto ao teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ em simultâneo com a análise do solo de referência MAT-SL-0105.

O MRI de Baraçais revelou ter $(9,2 \pm 0,6) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e a carta de controlo de qualidade estabelecida com este material de referência teve os seguintes limites ($n = 72$):

- Limite Superior de Controlo = $X_m + (3 \times s) = 10,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{Cd}$;

- Limite Superior de Aviso = $X_m + (2 \times s) = 10,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$;
- Linha central (X_m): $9,2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$;
- Limite Inferior de Aviso = $X_m - (2 \times s) = 8,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$;
- Limite Inferior de Controlo = $X_m - (3 \times s) = 7,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$.

Foram realizados testes de estabilidade dos extratos, estudando a duração dos extratos acidificados e refrigerados. Este dado foi de particular importância pois permitiu juntar várias dezenas de extratos para a determinação analítica no forno de grafite. Dessa forma, otimizaram-se o tempo e os custos operativos da análise, pois cada vez que é utilizado o equipamento é necessário tempo para a sua estabilização e diminuindo o número de utilizações são diminuídos os custos operativos.

O estudo foi realizado com amostras de cinco dos solos usados nos ensaios, do MRI (este último extraído em quadruplicado) e do material de referência MAT-SL-0105. A duração do estudo foi limitada pela quantidade de extrato. Os extratos foram obtidos em dias diferentes, pelo que a “idade” dos vários extratos não é a mesma nos vários dias de determinação. A Figura 3.10 apresenta a variação do teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ em função da “idade” do extrato.

O estudo deve ser considerado preliminar, na medida em que apenas para o MRI se efetuaram repetições. Na Figura 3.10 e na Tabela 3.11 observa-se não só o efeito da idade do extrato como o efeito do estado do tubo de grafite no dia da leitura. De facto, um tubo tem a duração normal de dois dias de leituras, fazendo um total de 600-650 ciclos do programa do forno acima referido. Nos dias em que o tubo de grafite estava mais gasto, os teores determinados nos extratos eram ligeiramente menores e daí um ligeiro “zig-zag” no gráfico da esquerda. Exceto no solo 3, foi possível ler extratos com um mês de “idade” obtendo coeficientes de variação inferiores a 11 %. A quantidade de extrato do MRI permitiu analisar três das repetições 59 dias após extração, revelando ainda estabilidade. Assim, os extratos refrigerados e acidificados testados conservaram-se por, pelo menos, 30 dias.

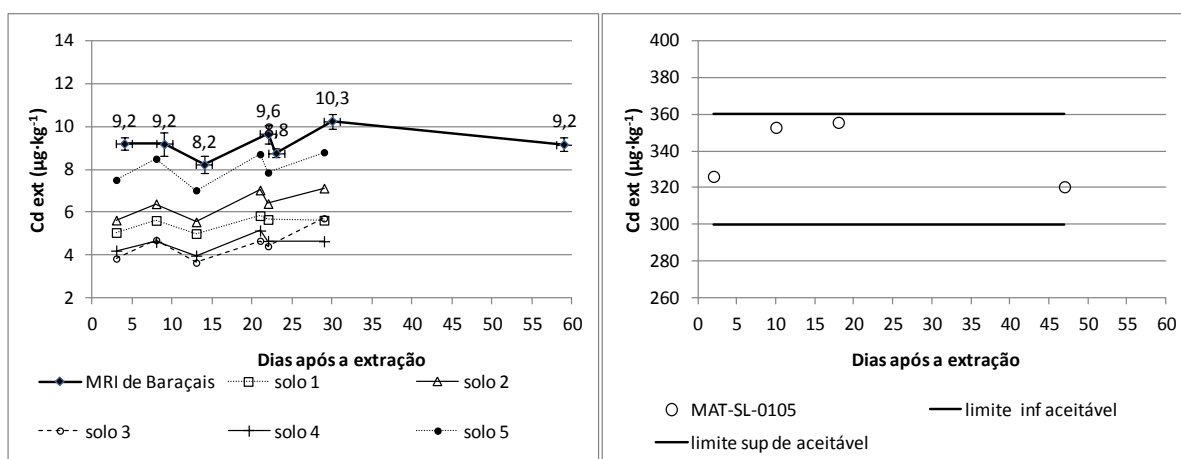


Figura 3.10 – Efeito da “idade” dos extratos de CaCl_2 0,01 M, acidificados e refrigerados a 4 °C, no respetivo teor de Cd. MRI de Baraças = Material de Referência Interno (média de 4 rep.); MAT-SL-0105 = material de referência externo.

Tabela 3.11 – Estudo da estabilidade dos extratos de CaCl_2 0,01 M, acidificados e refrigerados a 4-5 °C, no respetivo teor de Cd

| Data de leitura | n.º ciclos tubo * | d.a.e. | Solos | | | | | d.a.e. | MRI de Baraças | | | | | | | d.a.e. | MAT-SL 0105 |
|-----------------|-------------------|--------|-------|-----|-----|-----|-----|--------|----------------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|--------|-------------|
| | | | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | | rep 1 | rep 2 | rep 3 | rep 4 | média | sd | cv(%) | | |
| 03-06-11 | 349 | 3 | 5,1 | 5,6 | 3,8 | 4,2 | 7,5 | 4 | 9,2 | 9,0 | 9,6 | 9,0 | 9,2 | 0,3 | 3 | | |
| 08-06-11 | 0 | 8 | 5,6 | 6,4 | 4,7 | 4,6 | 8,5 | 9 | 8,8 | 8,7 | 9,6 | 9,6 | 9,2 | 0,5 | 6 | | |
| 13-06-11 | 321 | 13 | 5,0 | 5,5 | 3,6 | 4,0 | 7,0 | 14 | 7,9 | 8,2 | 8,8 | 8,0 | 8,2 | 0,4 | 5 | 2 | 326 |
| 21-06-11 | 0 | 21 | 5,8 | 7,0 | 4,7 | 5,1 | 8,7 | 22 | 9,3 | 9,4 | 10,3 | 9,6 | 9,6 | 0,4 | 5 | 10 | 353 |
| 22-06-11 | 312 | 22 | 5,7 | 6,4 | 4,4 | 4,7 | 7,9 | 23 | 8,6 | 8,8 | 9,0 | 8,7 | 8,8 | 0,2 | 2 | | |
| 29-06-11 | 0 | 29 | 5,6 | 7,1 | 5,7 | 4,6 | 8,8 | 30 | 10,1 | 9,8 | 10,6 | 10,5 | 10,3 | 0,3 | 3 | 18 | 356 |
| 28-07-11 | 0 | | se | se | se | se | se | 59 | 9,5 | 9,1 | se | 8,9 | 9,2 | 0,3 | 3 | 47 | 321 |
| | | Média | 5,5 | 6,4 | 4,5 | 4,5 | 8,1 | | 9,1 | 9,0 | 9,7 | 9,2 | 9,2 | | | | 339 |
| | | cv (%) | 6 | 11 | 16 | 9 | 9 | | 8 | 6 | 7 | 9 | 7 | | | | 5 |

Notas: * n.º ciclos do tubo ao início do dia de trabalho; d.a.e. = dias após extração; se = sem extrato;

Estabelecimento de critérios de repetibilidade e reprodutibilidade

Como critério de repetibilidade considerou-se aceitável uma diferença máxima entre duplicados de:

- 10 % - para amostras com $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2} \leq 2,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (5 vezes o LD);
- 5 % - para amostras com $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2} > 2,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;

A análise de 30 ensaios independentes do MRI de Vila Flor deu uma média de $9,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e um desvio padrão da reprodutibilidade (S_R) de $0,77 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$. O correspondente coeficiente de variação da reprodutibilidade, c.v.(R), foi 8,6 % e o limite de reprodutibilidade ($R = 2,77 \times S_R$) foi $2,14 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$.

O critério de reprodutibilidade usado durante o trabalho experimental foi o seguinte:

- Amostras com $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2} \leq 7 \mu\text{g}/\text{kg}$: $R = 0,7 \mu\text{g}/\text{kg}$;
- Amostras com $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2} > 7 \mu\text{g}/\text{kg}$: c.v.(R) = 10 %;

3.4.5.2. Extração com NH_4NO_3 1 M e determinação por GFAAS

Implementação da extração

A extração de Cd com NH_4NO_3 1 M foi realizada com base na norma ISO 19730:2008. O procedimento experimental foi traduzido especificando-se pormenores deixados em aberto pela norma e fazendo adaptações de menor importância, quando tal se revelou indispensável. Essas adaptações encontram-se devidamente assinaladas e justificadas ao longo do procedimento laboratorial que se apresenta no Anexo III.

O resumo do procedimento analítico é o seguinte: 10 g de terra fina (< 2 mm) são colocados num tubo de centrífuga de 85 ml, ao qual se adicionam 25 ml de uma solução de NH_4NO_3 1 M. Os tubos são fechados e colocados num agitador rotativo a (20 ± 2) rpm, durante (120 ± 5) minutos a (20 ± 2) °C. A suspensão é centrifugada a 1000 g, durante 10 minutos e filtrada (filtro de

membrana, porosidade 0,2 μm). O extrato é então acidificado e refrigerado a 4 °C até à determinação do teor Cd por GFAAS.

A norma refere uma porosidade de 0,45 μm para os filtros de membrana mas informa que, se existirem coloides presentes no filtrado, se deve usar uma porosidade de 0,2 μm , pois a filtração com 0,45 μm , associada à presença de coloides, pode levar a sobrestimar a concentração dos elementos. Por uma questão de segurança, consideramos ser melhor optar sempre por filtros de porosidade 0,2 μm . A norma permite ainda o uso de papéis de filtro de elevada densidade, isentos dos elementos em análise.

Relativamente à norma ISO 19730:2008 foram necessárias as seguintes alterações:

- Utilização de tubos de centrifuga de fundo redondo e de 85 ml de capacidade (limitação imposta pela centrifuga utilizada para a separação das fases), em vez de tubos cónicos com 50 ml de capacidade;
- Utilização de um doseador volumétrico de frasco para medir 25 ml da solução extratante, em vez de uma pipeta com essa capacidade, para agilizar o trabalho analítico inerente à análise simultânea de um elevado número de amostras.

Implementação da determinação do Cd, por GFAAS

A determinação dos elementos vestigiais não é contemplada pela norma ISO 19730:2008, que apenas refere a necessidade da utilização de uma metodologia suficientemente sensível para determinar concentrações na gama dos $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, como a GFAAS e a ICP-MS.

Nesta implementação, estudou-se a combinação mais adequada de modificadores de matriz e de temperaturas dos vários passos do programa de temperaturas do forno de grafite. Tal otimização foi realizada com uma solução de 2 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd em matriz acidificada de NH_4NO_3 1 M.

Como modificadores de matriz, consideraram-se adequados o nitrato de magnésio (10 $\mu\text{g}/5$ μl), associado ao paládio (15 $\mu\text{g}/5$ μl).

As temperaturas de pirólise foram testadas entre 650 °C e 1150 °C e as temperaturas de atomização entre 1350 °C e 1650 °C. A combinação das várias fases do programa do forno selecionada apresenta-se na Tabela 3.12.

Estabeleceram-se padrões da curva de calibração com as concentrações 0,3 – 0,6 – 1,0 – 1,5 e 2 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de Cd. Verificou-se que a linearidade apresentava homogeneidade de variâncias, pelo que a equação de regressão linear foi o modelo estatístico utilizado para a curva de calibração.

O LD deste método, medido no extrato, é 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd, e o LQ é 0,3 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd. Os limiares analíticos do método foram determinados pela realização de 40 ensaios em branco. O LQ foi confirmado pela análise de 10 repetições de uma solução com essa concentração, apresentando

um coeficiente de variação inferior a 10 %. Assim, referido à amostra de terra, o procedimento laboratorial otimizado tem um LD de $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd e um LQ de $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd.

Tabela 3.12 – Programa do forno de grafite otimizado para a determinação do Cd em matriz de NH_4NO_3 1 M

| Fase | Temp. (°C) | Rampa (s) | Duração (s) | Medição |
|--|------------|-----------|-------------|---------|
| Passo 1 da secagem | 100 | 5 | 20 | |
| Passo 2 da secagem | 140 | 15 | 40 | |
| Pirólise / mineralização | 850 | 10 | 20 | |
| Atomização [#] | 1550 | 0 | 6 | √ |
| Limpeza | 2500 | 1 | 3 | |
| Comprimento de onda: 228,8 nm | | | | |
| Largura de fenda: 0,7 nm | | | | |
| Corrente da lâmpada de cátodo oco: 4 – 6 mA | | | | |
| Tempo de integração: 6 s | | | | |
| Volume injetado de amostra: 20 μl | | | | |
| Volume injetado de cada modificador de matriz: 5 μl | | | | |

[#] Interrompido o fluxo de árgon nesta fase

A otimização do método de extração do Cd com NH_4NO_3 1 M e sua determinação por GFAAS foi confirmada através da análise de um solo certificado - BRM#08c – adquirido ao instituto alemão BAM (*Federal Institute for Materials Research and Testing*) e contendo $(182 \pm 23) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd.

O teor de $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ analisado em quintuplicado no solo certificado BRM#08c foi de $(187 \pm 6,0) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd, dentro do intervalo aceitável para este material de referência, correspondendo a uma taxa de recuperação de 103 %.

O procedimento laboratorial para a determinação do teor de Cd nos extratos de NH_4NO_3 1 M é apresentado no Anexo IV.

Preparação do MRI

Para além da implementação do método, procedeu-se à preparação de um solo de referência interno (MRI de Vila Flor) a utilizar no controlo de qualidade das análises.

Os testes de homogeneidade foram realizados nos 19 frascos preparados com esse MRI (de acordo com o procedimento proposto por van Reeuwijk, 1998). Estes testes foram efetuados com os resultados das análises do Cd extraído com NH_4NO_3 1 M, efetuadas sempre em simultâneo com a análise do solo certificado BRM#08c. Dos 19 frascos iniciais, passaram os testes de homogeneidade 17 frascos.

O MRI de Vila Flor apresenta um teor de $(3,1 \pm 0,17) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd extraível com NH_4NO_3 1 M. A carta de controlo estabelecida com este material de referência teve os seguintes limites ($n = 68$):

- Limite Superior de Controlo = $X_m + (3 \times s) = 3,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd;
- Limite Superior de Aviso = $X_m + (2 \times s) = 3,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd;
- Linha central (X_m): $3,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd;
- Limite Inferior de Aviso = $X_m - (2 \times s) = 2,7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd;
- Limite Inferior de Controlo = $X_m - (3 \times s) = 2,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd.

Estabelecimento de critérios de repetibilidade e reprodutibilidade

No anexo B da norma ISO 19730:2008 apresentam-se valores indicativos para os limites de repetibilidade e de reprodutibilidade, estabelecidos com base num estudo de comparação interlaboratorial empregando 4 amostras de terra distribuídas por 14 laboratórios participantes (Tabela 3.13).

No entanto, das quatro amostras apenas uma delas (a amostra D) tinha teor de $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ dentro dos valores ocorrendo nas amostras em estudo ($16,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), apresentando as outras teores superiores de $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$.

Tabela 3.13 – Resultados de um estudo de comparação interlaboratorial feito com base na ISO 19730 (adaptado da tabela B.1 da norma ISO 19730:2008)

| Amostra | <i>l</i> | <i>n</i> | $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | S_R ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | S_r ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | c.v.(<i>R</i>) (%) | c.v.(<i>r</i>) (%) | <i>R</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | <i>r</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) |
|---------|----------|----------|--|---|---|-------------------------|-------------------------|--|--|
| A | 13 | 26 | 5605,15 | 222,38 | 67,63 | 3,97 | 1,21 | 616 | 187,3 |
| B | 11 | 22 | 138,76 | 7,562 | 0,878 | 5,45 | 0,63 | 20,95 | 2,43 |
| C | 11 | 22 | 75,39 | 4,423 | 0,639 | 5,87 | 0,85 | 12,25 | 1,77 |
| D | 10 | 20 | 16,08 | 0,929 | 0,235 | 5,78 | 1,46 | 2,57 | 0,65 |

l - n.º de laboratórios participantes, depois de eliminar os anómalos;

n - n.º de dados aproveitados;

$[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ - teor médio de Cd extraído com NH_4NO_3 1 M;

S_R - desvio padrão da reprodutibilidade;

S_r - desvio padrão da repetibilidade;

c.v.(*R*) - coeficiente de variação da reprodutibilidade;

c.v.(*r*) - coeficiente de variação da repetibilidade;

R - limite de reprodutibilidade (2,77);

r - limite de repetibilidade (2,77);

Procurou-se, então, calcular S_R , também designado de precisão intermédia, para amostras com teores mais reduzidos de Cd, com base nos resultados do MRI de Vila Flor.

A análise de 30 ensaios independentes deste MRI deu uma (média $\pm S_R$) de $(3,0 \pm 0,20) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, o que correspondeu a um c.v.(*R*) = 6,7 % e um limite de reprodutibilidade ($R = 2,77 \times S_R$) de $0,56 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$.

O critério de reprodutibilidade usado durante o trabalho experimental foi o seguinte:

- Amostras com $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3} < 4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$: $R = 0,56 \mu\text{g}/\text{kg}$;
- Amostras com $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3} > 4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$: c.v.(R) = 10 %;

Como critério de repetibilidade considerou-se aceitável uma diferença máxima entre duplicados de:

- 10 % - para amostras com $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3} < 4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- 5 % - para amostras com $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3} > 4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;

3.5. Levantamento do teor de Cd disponível nos solos agrícolas e florestais da rede europeia de 16×16 km localizados em Portugal Continental

O levantamento do teor de Cd disponível nos solos com ocupação agrícola e florestal teve o objetivo de obter valores de referência para os solos do nosso País.

Por razões de carácter financeiro, restringiu-se o estudo ao território continental português, para o qual se dispunha de um conjunto de 212 amostras da camada superficial de solos com ocupação agrícola e florestal, colhidas em locais coincidentes ou na vizinhança dos nós da rede comunitária de 16 x 16 km de malha, distribuídos por todo o território continental português, provenientes dos projetos n.º 906/99 do PIDDAC e do projeto de BioSoil.

O projeto n.º 906/99 do PIDDAC “Metais pesados em solos agrícolas de Portugal” foi levado a cabo entre 1999 e 2001 pelo INIAP/LQARS, com o objetivo principal de fazer o levantamento do teor de metais pesados Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn na camada superficial (camada arável) e em camadas sub-superficiais dos solos com ocupação agrícola do nosso País (Dias *et al.*, 2007).

O projeto europeu BioSoil decorreu entre 2006 e 2008, demonstrando que um estudo europeu, realizado em larga escala, pode fornecer dados harmonizados sobre o solo e a biodiversidade e contribuir para a investigação e as políticas relacionadas com as florestas da União Europeia. Com dois módulos (solo e biodiversidade), o módulo solo foi coordenado a nível europeu pelo *Joint Research Centre* da União Europeia (JRC).

Os principais objetivos do Módulo Solo do BioSoil foram: (i) Estabelecer uma linha de base melhorada para os solos florestais, à escala europeia, para ser utilizada em aplicações ambientais (acidificação, eutrofização, ex.), avaliação dos *stocks* de carbono nos solos, impactes das alterações climáticas, etc.; (ii) Finalizar uma metodologia de monitorização dos solos (florestais) aplicável à escala europeia, com base no Manual do ICP Forests (EPS & FSCC, 2006); (iii) Detetar e explicar alterações temporais nos solos florestais e (iv) Avaliar a aplicabilidade da metodologia adotada para o programa de monitorização dos solos florestais, antes de estabelecer a monitorização para outros usos da terra.

Em Portugal, a coordenação pertenceu ao Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas – ICNF (antiga Autoridade Florestal Nacional), cabendo ao Instituto Nacional de Recursos Biológicos / Instituto Nacional de Investigação Agrária / Unidade de Investigação de Ambiente e Recursos Naturais:

- A adaptação para português das Normas de colheita das amostras de terra nas Estações de Nível I localizadas em Portugal continental (INIAP-LQARS & DGRF, 2007);
- A caracterização físico-química das amostras de solo colhidas nos 103 locais de amostragem (designados de estações de Nível I) localizados no nosso País.

A colheita das amostras, a abertura e caracterização do perfil do solo em cada local, bem como a classificação do solo de acordo com o referencial internacional WRB - Base de referência mundial para recursos de solos (*World Reference Base for Soil Resources*) (FAO *et al.*, 2006) foi da responsabilidade da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro / Escola de Ciências da Vida e Ambiente / Departamento de Biologia e Ambiente (DEBA).

3.5.1. Localização dos pontos da rede no nosso País

A localização dos pontos de amostragem pode ser visualizada na Figura 3.11.

3.5.2. Metodologias de amostragem

Período de colheita das amostras

As amostras de terra foram colhidas em dois períodos distintos, dado serem provenientes de dois projetos diferentes:

- Nos solos com ocupação agrícola, estudados no âmbito do projeto n.º 906/99 do PIDDAC, a colheita decorreu entre 26 de Outubro de 1999 e 21 de Setembro de 2001;
- Nos solos com ocupação florestal, amostrados no âmbito do projeto europeu BioSoil, a colheita decorreu entre 3 de Setembro de 2007 e 21 de Maio de 2008.

Área de estudo e plano de amostragem

O plano de amostragem dos dois grupos de solos, embora comparável, foi diferente em alguns aspetos. Para cada um dos projetos foi elaborado um plano de colheita e manuseamento das amostras de terra. Referem-se de seguida os aspetos essenciais desses planos:

Solos com ocupação agrícola:

- A área amostrada foi uma área homogénea da parcela agrícola, com cerca de 50 m², coincidente ou na vizinhança do nó da rede;

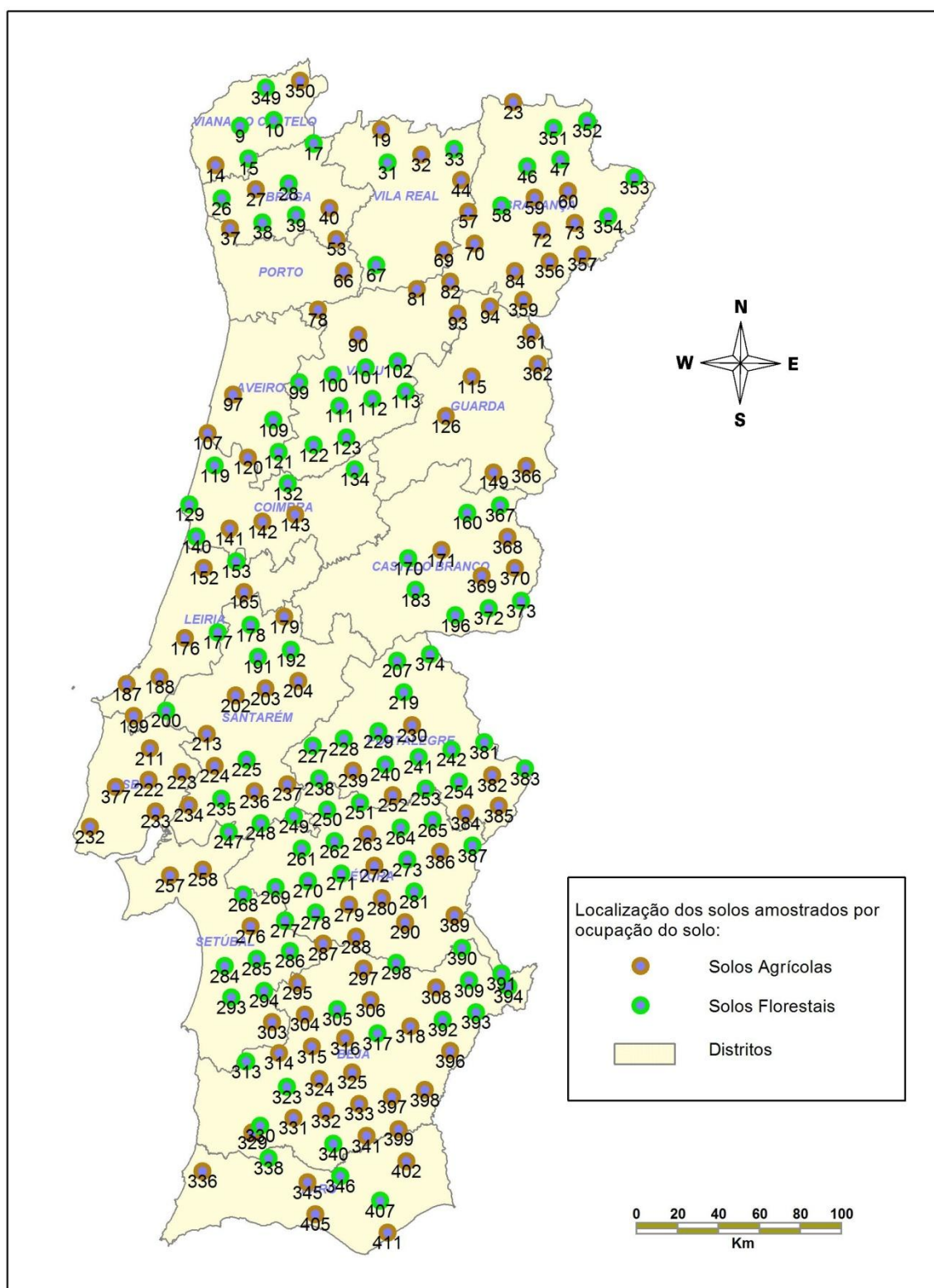


Figura 3.11 – Localização dos solos amostrados

- Em cada local colheu-se uma amostra compósita na profundidade 0-20 cm, composta por 16 subamostras colhidas na área a amostrar ao longo do percurso em zig-zag, tal como recomendado habitualmente para os solos aráveis (INIAP-LQARS, 2006);
- As amostras foram colhidas com sondas em aço inox, previamente testadas para confirmar que não eram fonte de contaminação. Foram recolhidas em baldes e sacos de plástico tendo-se o cuidado de limpar os recipientes entre os locais de amostragem, de modo a evitar contaminações;
- Evitou-se a colheita de terra em locais encharcados, próximos de caminhos, de habitações, de estábulos ou anteriormente ocupados com pilhas de estrume, adubos, cinzas ou outros produtos;
- Em cada local de amostragem, procedeu-se à recolha de informação adicional pertinente para a interpretação dos dados analíticos (topografia, ocupação cultural do solo, etc.). Sempre que possível o contacto com o proprietário da parcela, recolheu-se também informação sobre os fertilizantes e produtos fitofarmacêuticos aplicados nos últimos anos.

Solos com ocupação florestal:

- As normas de colheita de amostras de terra nas estações florestais de Nível I localizadas no nosso País (INIAP-LQARS & DGRF, 2007) seguiram o estipulado no Manual do ICP Forests (EPS & FSCC, 2006), bem como as decisões tomadas nas várias reuniões do painel de peritos em solos florestais, constituído no âmbito do ICP Forests;
- As estações florestais de Nível I foram instaladas em 1987 nos pontos da rede de 16 x 16 km coincidentes com uma floresta com pelo menos 0,5 ha. A dimensão de cada estação florestal tem que ser suficiente para abarcar 30 árvores onde são periodicamente feitos outros inventários como, por exemplo, a avaliação do estado da copa das árvores. Em função da maior ou menor densidade das árvores a dimensão da estação varia, assim, entre 600 e 1250 m². Em cada Estação, selecionaram-se 4 zonas distribuídas pelos 4 pontos cardeais N, S, E e O (Figura 3.12), com 16 a 20 m², cada uma. Essas quatro zonas (Z1, Z2, Z3 e Z4) eram zonas representativas da Estação. Para evitar autocorrelação a distância entre cada uma era superior a 5 m;
- Embora a seleção das zonas Z fosse objetiva (sendo tidos em conta os pontos cardeais), a equipa de colheita dispôs, porém, de uma margem de manobra suficientemente ampla, que lhe permitiu selecionar as zonas tendo em conta a particularidade de cada estação, como seja, por exemplo, a presença de afloramentos rochosos, valas e zonas perturbadas, como os buracos feitos por animais, a queda de árvores ou caminhos;
- Em cada zona Z1, Z2 e Z3 abriu-se uma cova até à profundidade de 90 cm. Na zona Z4 foram abertas duas covas, até à profundidade de 30 cm;
- Em cada cova foram colhidas amostras dos horizontes orgânicos e do solo mineral. Este foi amostrado nas camadas 0-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm e 40-80 cm de

profundidade, amostrando-se as duas camadas mais profundas apenas nas zonas Z1, Z2 e Z3;

- Considerou-se como linha 0 de profundidade a linha que divide o horizonte orgânico do solo mineral;
- A amostra colhida em cada camada 0-10 cm (a camada superficial considerada para a análise do teor de Cd disponível) era constituída por 14 sub-amostras, 12 delas provenientes das covas mais profundas e duas das mini covas abertas na zona Z4;
- Em cada camada de terra foram colhidas cinco amostras de terra não perturbada (com cilindros de 100 cm³), destinadas à determinação da densidade aparente (Dap) da terra fina;
- Foi feita a caracterização pedológica da estação florestal, contendo informação sobre:
 - A rocha mãe, de acordo com *Soil Geographical Database of Europe* (EPS & FSCC, 2006 p.126);
 - Uma descrição do perfil do solo, representativo do tipo de solo dominante, de acordo com as *Guidelines for Forest Soil Profile Description* elaboradas pelo FSCC (Mikkelsen *et al.*, 2006);
 - O solo foi classificado de acordo com o referencial *World Reference Base for Soil Resources - WRB* (FAO *et al.*, 2006);
 - A identificação da forma de húmus dominante no local, de acordo com a classificação proposta pelo *European Humus Research Group* (EPS & FSCC, 2006);

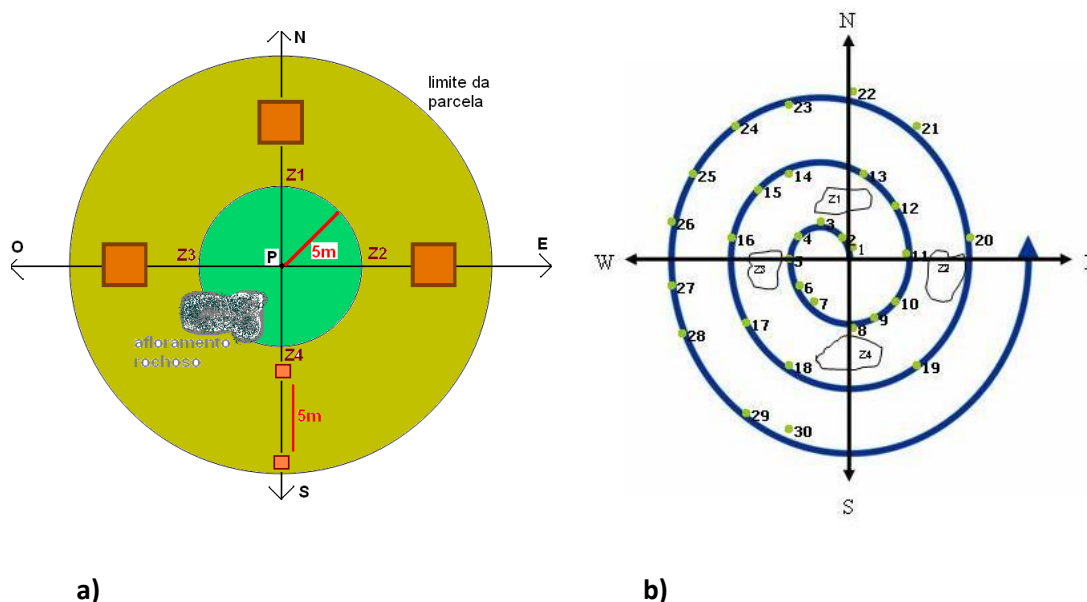


Figura 3.12 – Plano de amostragem de cada estação florestal de nível I, no âmbito do Projeto europeu BioSoil: (a) Os quadrados laranja representam as zonas Z1, Z2, Z3 e Z4 onde foram abertas as covas para a amostragem do solo e a caracterização do perfil (esquema de Lúdia Farropas); (b) Localização das 30 árvores marcadas em cada estação e onde é periodicamente inventariado o estado das copas (esquema cedido pelo ICNF)

Preparação das amostras

Solos agrícolas:

- Ao chegarem ao laboratório, as amostras foram secas a 35-40 °C em estufa. Foram depois destorroadas manualmente (batendo com um pilão sobre uma tábua de plástico pousada sobre o saco de terra) e passadas por um crivo de 2 mm em polietileno de alta densidade. Todas as análises foram efetuadas na terra fina.
- Os crivos em polietileno de alta densidade foram mergulhados em HCl a 5 % durante uma hora e lavados de seguida com água desmineralizada;

Solos florestais:

- As amostras de terra destinadas à determinação da densidade aparente não sofreram pré tratamento, seguindo diretamente para análise;
- As amostras de terra destinadas à análise de todos os outros parâmetros foram preparadas de acordo com a norma ISO 11464:1994: foram secas a 35-40 °C em estufa, até peso constante. Foram depois destorroadas manualmente (batendo com um pilão sobre uma tábua de plástico pousada sobre o saco de terra) e passadas por um crivo de 2 mm em polietileno de alta densidade. Todas as análises foram efetuadas na terra fina.

Conservação das amostras

Os dois conjuntos de amostras de terra (depois de devidamente secas ao ar e crivadas a 2 mm) têm sido conservados nas instalações do ex-Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, em caixas de plástico fechadas, à temperatura ambiente, ao abrigo da incidência direta de luz solar e de variações acentuadas de temperatura.

3.5.3. Características gerais dos solos nesses amostrados

De modo a facilitar a interpretação dos resultados do Cd disponível no solo, considerou-se importante apresentar neste trabalho um conjunto de parâmetros do solo referentes às características que mais podem influenciar a disponibilidade dos elementos vestigiais.

A norma ISO 19258:2005 considera básicos os parâmetros constantes na Tabela 3.14. Quase todos foram analisados no âmbito dos projetos PIDDAC 906/99 e BioSoil. Excetua-se a quantificação do material estranho ao solo (que não se considera pertinente para o fim em vista) e, no caso dos solos agrícolas, a determinação da densidade aparente. Este parâmetro é essencial no caso de se querer estimar a quantidade de um dado parâmetro existente por unidade de espaço até uma profundidade determinada, como acontece na determinação dos *stocks* de C orgânico. Mas implica a colheita de amostras não perturbadas, aspeto que se considerou tornar mais complexa e onerosa a amostragem no âmbito do projeto PIDDAC 906/99, tanto mais que não estava prevista aquela quantificação.

Tabela 3.14 - Parâmetros básicos que, de acordo com a norma ISO 19258:2005, devem acompanhar a obtenção de valores de referência para um dado parâmetro no solo. Indicação das características analisadas nos conjuntos de solos agrícolas e florestais

| | Agrícolas | Florestais |
|---|-----------|------------|
| Textura | X | X |
| Elementos grosseiros | X | X |
| Quantidade de material estranho ao solo | | |
| Densidade aparente | | X |
| pH | X | X |
| Carbonatos | X | X |
| Matéria orgânica | X | X |
| Catiões básicos de Troca e CTC _{efetiva} | | X |
| Catiões básicos de Troca e CTC _{potencial} | X | |

3.5.4. Métodos de análise de terra usados na caracterização dos solos amostrados

A análise dos dois grupos de solos foi realizada em períodos distintos, dado serem provenientes de dois projetos diferentes. Sempre que possível, seguiram-se normas internacionais.

Os métodos seguidos na análise dos dois grupos de solo são indicados sumariamente na Tabela 3.15, recomendando-se a consulta da tabela 3.4 (p.206) para mais informação relativamente aos métodos e respetivo equipamento utilizado. Como se poderá observar, foram considerados métodos idênticos para todos os parâmetros, havendo diferenças, no entanto, na análise granulométrica e nos catiões básicos de troca, acidez de troca e capacidade de troca catiónica.

Referem-se, sucintamente, as diferenças existentes entre os dois grupos:

A determinação da % de elementos grosseiros (fração superior a 2 mm) foi feita nos dois grupos de solo por pesagem da amostra de terra, antes da crivagem, e dos elementos grosseiros após essa operação. Nos solos agrícolas não se lavaram os elementos grosseiros. Nos solos florestais estes foram lavados e secos a 105 °C antes de serem pesados, como aconselha a norma ISO 11277:1998. A lavagem permite eliminar qualquer terra fina existente nesta fração diminuindo, assim, o erro analítico. O modo de expressão é diferente nos dois grupos de solos. Nos solos agrícolas é expresso em % de massa. Nos solos florestais a determinação da Dap da terra fina permitiu converter a % de elementos grosseiros em volume (assumindo para os elementos grosseiros uma densidade de 2,65 g·cm⁻³).

Tabela 3.15 – Métodos laboratoriais seguidos na análise dos dois grupos de solo (agrícolas e florestais)

| Parâmetros | Solos agrícolas | Solos florestais |
|---|--|--|
| Elementos grosseiros | Crivagem (ISO 11464:1996) | Crivagem (ISO 11277:1998) |
| Textura | Crivagem e sedimentação (método interno) | Crivagem e sedimentação (ISO 11277:1998) |
| Densidade aparente (Dap) da terra fina | - | Medição direta de amostras não perturbadas (ISO 11272:1993) |
| Humidade | Secagem a 105 °C e determinação por gravimetria (método interno) | Secagem a 105 °C e determinação por gravimetria (ISO 11465:1993) |
| pH(H ₂ O) | 1:5 (v/v) Potenciometria (norma ISO 10390:2005) | |
| pH(CaCl ₂) | 1:5 (v/v) Potenciometria (norma ISO 10390:2005) | |
| Carbonatos | Volumetria (LAS.PL.17 – Adaptação da Norma ISO 10693:1995) | |
| Matéria orgânica | Combustão seca (norma ISO 10694:1995) | |
| Catiões de troca Al, Ca, Mg, K, Na e Acidez de troca (AT) | | Extração com BaCl ₂ 0,1 M (norma ISO 11260:1994 modificada). Determinação: FAAS (Ca e Mg), EEC (K e Na), ICP-OES (Al) e titulação a pH 7,8 (AT) |
| Catiões de troca Ca, Mg, K, Na e Acidez potencial a pH 7,0 (AP _(7,0)) | Extração com NH ₄ OAc 1 M pH 7. Determinação: FAAS (Ca e Mg), EEC (K e Na) e titulação a pH 7,0 (AP _(7,0)) (LQARS, 2008a) | |
| Soma dos catiões de troca (SCT) | Soma dos catiões de troca Ca, Mg, K e Na | Soma dos catiões de troca Ca, Mg, K e Na |
| Capacidade de Troca Catiónica potencial a pH 7 (CTCp _(7,0)) | Cálculo pela expressão: $CTCp_{(7,0)} = SCT + AP_{(7,0)}$ | |
| Grau de saturação (V) | $V = (SCT / CTCp_{(7,0)}) \times 100$ | |
| Cd _{AR} | Extração com água-régia (Norma ISO 11466:1995). Determinação por GFAAS (no caso dos solos florestais segundo a Norma ISO 11047:1998) | |
| Cd _{CaCl₂} | Extração com CaCl ₂ 0,01M (1:5 (p/v)) Determinação por GFAAS | |
| Outros metais pesados extraídos com água-régia | Cu, Ni e Zn _{AR} Extração com água-régia (Norma ISO 11466:1995) Determinação por FAAS | Cu, Cr, Ni, Pb e Zn _{AR} Extração com água-régia (Norma ISO 11466:1995) Determinação por ICP-OES |

A análise granulométrica por crivagem e sedimentação foi a metodologia seguida nos dois grupos de solos, embora diferindo nos limites das diversas frações da terra fina, no diagrama triangular adotado para classificação da textura, bem como nos limites a partir dos quais se procedeu à destruição da M.O. e dos carbonatos (ver Tabela 3.16). De facto:

- Nos solos agrícolas, seguiu-se a escala de Atterberg (recomendada pela Sociedade Internacional da Ciência do Solo) para a determinação dos lotes de areia grossa,

areia fina, limo e argila. A classificação da textura foi feita de acordo com o diagrama triangular de Pereira Gomes e Antunes da Silva (Costa, 1973). Utilizou-se a crivagem (para a areia grossa), a sedimentação e decantação (para a areia fina) e o método da pipeta de Robinson, para o limo e a argila. A dispersão foi efetuada com uma solução de hexametáfosfato de sódio e carbonato de sódio. Procedeu-se previamente à destruição da M.O. com água oxigenada, sempre que o seu teor era igual ou superior a 2,0 %, bem como dos carbonatos com HCl, sempre que o seu teor era igual ou superior a 5,0 %;

- Nos solos florestais, a seguiu-se a escala adotada pelo Departamento de Agricultura dos EUA (USDA) e pela FAO para os lotes de areia, limo e argila e a classificação da textura foi feita de acordo com o diagrama triangular de USDA-FAO (FAO, 1990 cit. FAO, 2006), dado que esta escala e diagrama triangular foram adotados pela norma ISO 11277:1998. De acordo com esta norma, procedeu-se sistematicamente à destruição da M.O. com água oxigenada. Os carbonatos foram destruídos com HCl, sempre que o seu teor era igual ou superior a 2 %.

Tabela 3.16 – Principais diferenças na análise granulométrica dos dois grupos de solos

| Principais diferenças | Solos agrícolas | Solos florestais |
|---------------------------|---------------------|--------------------------------|
| Dimensão da fração | Escala de Atterberg | Escala adotada pelo USDA e FAO |
| Areia grossa | 2 – 0,2 mm | 2 – 0,063 mm |
| Areia fina | 0,2 – 0,02 mm | |
| Limo | 0,02 – 0,002 mm | 0,063 – 0,002 mm |
| Argila | <0,002 mm | <0,002 mm |
| Destruição da M.O. | ≥ 2 % M.O. | Sistemática |
| Destruição dos carbonatos | ≥ 5 % carbonatos | ≥ 2 % carbonatos |

Salienta-se que o diagrama triangular de Pereira Gomes e Antunes da Silva foi desenvolvido para converter o diagrama triangular da USDA-FAO aos limites internacionais da escala de Atterberg (Costa, 1973). Assim, a utilização em simultâneo da escala de Atterberg e do diagrama triangular de Pereira Gomes e Antunes da Silva (como acontece nos solos agrícolas) torna comparáveis os resultados deste grupo com os dos solos florestais, obtidos com a escala da USDA-FAO e o respetivo diagrama triangular.

Na determinação dos catiões de troca e da capacidade de troca catiónica a opção para os solos agrícolas foi seguir uma metodologia bastante comum na análise da fertilidade do solo, por extração com NH_4OAc 1M a pH 7. Sendo tamponada, esta solução leva a que o valor de CTC determinado seja a CTC potencial ($\text{CTC}_{p(7,0)}$). A acidez determinada foi a potencial, por titulação a pH 7,0 ($\text{AP}_{(7,0)}$). Já nos solos florestais, optou-se pela extração BaCl_2 0,1 M não tamponado, o que permite obter um valor mais real da acidez de troca (AT). No âmbito do projeto não foi calculada a CTC efetiva.

Na análise do Cd_{AR} , a diferença entre os dois grupos de solos prende-se apenas com facto de a determinação, por GFAAS, ter sido efetuada em dois laboratórios distintos:

- Nos solos agrícolas, a determinação foi realizada no ex-LQARS, utilizando um espectrofotómetro de absorção atómica com forno de grafite Perkin Elmer® 4110 ZL. A gama analítica de trabalho foi 0,3 a 2 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd. Não se procedeu à diluição sistemática dos extratos. Tal facto contribuiu para a obtenção de um baixo LQ (0,01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd);
- Nos solos florestais, a determinação foi efetuada no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, seguindo a norma ISO 11047:1998, utilizando um espectrofotómetro de absorção atómica com forno de grafite Perkin Elmer® AAnalyst 600. A gama analítica de trabalho validada foi de 1,0 a 4,0 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd. A diluição sistemática das amostras na proporção 1:5 contribuiu para que o LQ fosse 0,17 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd.

3.6. Controlo de qualidade analítica

Sendo as determinações analíticas realizadas no ex-LQARS, a minimização dos erros e o controlo da qualidade analítica foram efetuados seguindo os procedimentos aplicados naquele Laboratório. Assim:

- Procedeu-se à análise de 10 % de duplicados;
- A análise dos vários parâmetros foi acompanhada pela análise de pelo menos um MRI em cada dia de extração;
- Os ensaios de determinação do $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ estavam contemplados no âmbito da acreditação pelo IPAC e cumprem os critérios da NP EN ISO/IEC 17025;
- O ex-LQARS participou periodicamente em estudos de comparação interlaboratorial levados a cabo no âmbito do programa WEPAL⁵ (com a análise trimestral de 31 parâmetros em quatro amostras de terra)
- O ex-LQARS participou também em todos os estudos de comparação interlaboratorial organizados pelo *Forest Soil Coordinating Centre* (FSCC) do ICP-Forests, sediado no *Research Institute for Nature and Forest* (INBO), Bélgica, nomeadamente nos interlaboratoriais n.º 3 (2002-2003), 4 (2005-2006), 5 (2007-2008) e 6 (2009); Estes estudos têm uma periodicidade sensivelmente bianual e são obrigatórios para os laboratórios que participam nos projetos europeus levados a cabo pelo ICP Forests; Nesses estudos, são geralmente analisados cerca de 36 parâmetros em cinco amostras de solos florestais (uma da camada orgânica e quatro da camada mineral), pela metodologia estipulada na versão mais recente do manual do ICP Forests.

⁵ *International Soil Exchange* (ISE), englobado nos *Wageningen Evaluating Programs for Analytical Laboratories* (WEPAL)

3.7. Métodos de cálculo, avaliação e análise estatística dos dados experimentais

Na análise estatística dos dados experimentais utilizou-se o programa informático *Statgraphics*, versão 5.1 *plus*. Indica-se seguidamente, de modo muito sucinto, os métodos utilizados e os respetivos campos de utilização.

O tratamento estatístico dos dados relativos aos ensaios em vaso envolveu essencialmente:

- A análise de variância, para avaliar o efeito do fator solo sobre as diversas variáveis controladas;
- A análise de regressão, para estabelecer a relação: (i) entre os diferentes métodos de análise do Cd disponível no solo e (ii) entre o teor de Cd nos tecidos vegetais das culturas estudadas e o Cd no solo, associado ou não ao pH. As várias funções foram ajustadas através do método dos mínimos quadrados, escolhendo-se aquelas que, sendo significativas ($p \leq 0,05$), apresentavam coeficiente de determinação mais elevado e erro padrão mais baixo. Em igualdade de circunstâncias optou-se, sempre, pelo modelo de regressão mais simples;

O tratamento estatístico dos dados relativos ao levantamento do teor de Cd nos solos agrícolas e florestais envolveu essencialmente:

- Métodos de estatística descritiva e análise exploratória de dados, para caracterizar cada um dos grupos de solos. Utilizaram-se medidas de localização (média e o respetivo intervalo a 95 % de confiança, mediana, máximo, mínimo, percentis), de dispersão (desvio padrão, variância, coeficiente de variação), de assimetria (cauda) e de achatamento (kurtosis). Utilizou-se, também, a análise de correlação (coeficientes de correlação de Spearman), para estabelecer o grau de associação entre os vários parâmetros analisados nos solos. A representação gráfica recorreu a diagramas de extremos e quartis, histogramas de distribuição relativa por classes de frequência e gráficos da probabilidade de distribuição normal dos dados;
- Análise de regressão múltipla, para estimar o teor de Cd disponível no solo em função do teor pseudototal deste elemento, associado a outros parâmetros do solo;
- Comparação de medianas para avaliar se o tipo de solo, ou de material originário, influenciavam o teor de Cd disponível nos solos florestais. Esta análise foi efetuada recorrendo ao teste de Kruskal-Wallis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Teor de Cd nas macroamostras de terra do ensaio, extraído pelos diferentes métodos e relação entre a fração disponível e a fração pseudototal

Na Tabela 4.1 apresentam-se os resultados relativos aos teores de Cd_{AR} , $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ nas macroamostras de terra utilizadas nos ensaios em vaso (média de duas repetições). Para facilidade de análise dos resultados, apresentam-se de novo os valores do $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$.

O teor de $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ era inferior a $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em 53 % dos solos do ensaio, variando entre $<0,05$ e $1,02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd no conjunto das amostras. São valores típicos dos solos portugueses, como se observou em trabalhos anteriores apresentados na Tabela 3.2 (cf. pág. 204). Dois dos solos (S31 e S32) apresentam teores de Cd_{AR} de 0,68 e $1,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd, respetivamente, acima do percentil 90 observado por Ferreira (2004) no nosso País.

Os teores de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ variaram entre $<1,5$ e $12,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de $4,6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd. São valores similares aos observados em solos não contaminados de França. Recorda-se que, neste país, a análise de 180 solos cultivados com trigo, 120 dos quais nunca tinham recebido lamas de depuração, revelou que em 90 % dos casos o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ era inferior a $12,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de $1,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e um valor máximo de $55 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Baize *et al.*, 2005, cit. ADEME & APCA, 2005 p.109).

Os valores de $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ são semelhantes aos de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$, variando entre $<0,8$ e $20,6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de $4,4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd. Estes valores encontram-se praticamente todos abaixo do valor de referência para solos cultivados ($20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$), respeitante à via de exposição solo-planta, apresentado por Prueß (1997) para a região de Baden-Württemberg (cf. Tabela 2.11 p.72). De novo, em França, 90 % dos solos referidos por Baize *et al.* apresentavam teores de $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ inferiores a $26 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de $3,2 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e um valor máximo de $98 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Baize *et al.*, 2005, cit. ADEME & APCA, 2005 p.109).

Como se pode observar na Tabela 4.1, para valores de pH mais elevados, os teores de Cd disponível¹, determinados quer pelo $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e pelo $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, descem abaixo do LQ destes métodos.

Assumindo como igual ao LQ os valores de Cd $< \text{LQ}$ procurou-se observar a proporção entre o teor disponível de Cd, medido pelo $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$, e o teor pseudototal de Cd, medido pelo $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$. Do mesmo modo, calculou-se a relação $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}] / [\text{Cd}_{\text{AR}}]$.

¹ Na discussão dos resultados será utilizado o termo Cd_{disp} quando se pretender designar indistintamente o $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e o $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$.

Tabela 4.1 – Teores de Cd_{AR} , Cd_{CaCl_2} e $Cd_{NH_4NO_3}$ nas macroamostras de terra utilizadas nos ensaios em vaso e proporção entre o teor disponível e o teor pseudototal daquele elemento. Resultados expressos em relação à terra seca a 105 °C (média de duas repetições)

| Solo | Cd_{AR} ($mg \cdot kg^{-1}$) | Cd_{CaCl_2} ($\mu g \cdot kg^{-1}$) | $Cd_{NH_4NO_3}$ ($\mu g \cdot kg^{-1}$) | Razão (%) [Cd_{CaCl_2}]/[Cd_{AR}] | Razão (%) [$Cd_{NH_4NO_3}$]/[Cd_{AR}] | pH ($CaCl_2$) | pH (H_2O) |
|----------|-------------------------------------|--|--|--|--|--------------------|------------------|
| S1 | <0,05 | 5,3 | 4,9 | 10,5 | 9,9 | 4,25 | 4,60 |
| S2 | 0,08 | 6,0 | 4,7 | 7,4 | 5,8 | 5,30 | 5,90 |
| S3 | 0,23 | 3,7 | 2,3 | 1,6 | 1,0 | 5,90 | 6,30 |
| S4 | <0,05 | 4,3 | 4,9 | 8,6 | 9,8 | 4,50 | 5,20 |
| S5 | <0,05 | 8,1 | 10,8 | 16,2 | 21,5 | 3,85 | 4,30 |
| S6 | <0,05 | <1,5 | <0,8 | 3,0 | 1,5 | 6,45 | 7,30 |
| S7 | 0,08 | 3,8 | 3,2 | 4,8 | 3,9 | 5,20 | 6,00 |
| S8 | <0,05 | 9,1 | 14,1 | 18,2 | 28,3 | 3,90 | 4,40 |
| S9 | <0,05 | 3,8 | 3,5 | 7,6 | 6,9 | 5,25 | 5,70 |
| S10 | 0,12 | 9,7 | 4,5 | 8,3 | 3,8 | 5,50 | 6,20 |
| S11 | 0,10 | <1,5 | 1,0 | 1,5 | 1,0 | 7,05 | 7,50 |
| S12 | 0,23 | <1,5 | 0,8 | 0,7 | 0,4 | 7,40 | 8,20 |
| S13 | <0,05 | 4,2 | 4,6 | 8,4 | 9,2 | 4,00 | 4,40 |
| S14 | <0,05 | 11,3 | 20,6 | 22,6 | 41,3 | 5,45 | 5,80 |
| S15 | 0,10 | <1,5 | <0,8 | 1,5 | 0,7 | 7,50 | 8,00 |
| S16 | 0,13 | 5,5 | 5,4 | 4,3 | 4,2 | 5,55 | 6,00 |
| S17 | <0,05 | 1,7 | 1,0 | 3,4 | 1,9 | 5,15 | 5,90 |
| S18 | <0,05 | 5,6 | 9,6 | 11,1 | 19,3 | 4,70 | 5,40 |
| S19 | 0,08 | <1,5 | <0,8 | 1,9 | 0,9 | 7,35 | 8,10 |
| S20 | <0,05 | 5,1 | 2,2 | 10,3 | 4,3 | 5,25 | 5,90 |
| S21 | <0,05 | 8,8 | 11,6 | 17,6 | 23,2 | 4,85 | 5,40 |
| S22 | <0,05 | 4,8 | 2,4 | 9,7 | 4,8 | 4,85 | 5,40 |
| S23 | 0,26 | <1,5 | <0,8 | 0,6 | 0,3 | 7,50 | 8,30 |
| S24 | 0,08 | 7,8 | 4,5 | 9,9 | 5,7 | 4,50 | 5,00 |
| S25 | <0,05 | 4,7 | 5,0 | 9,4 | 10,0 | 4,10 | 4,70 |
| S26 | 0,10 | 12,5 | 12,8 | 12,6 | 12,9 | 5,35 | 5,80 |
| S27 | <0,05 | 5,3 | 6,9 | 10,6 | 13,8 | 4,10 | 5,10 |
| S28 | <0,05 | 2,4 | 1,9 | 4,8 | 3,9 | 5,75 | 6,40 |
| S29 | <0,05 | 4,6 | 4,4 | 9,3 | 8,7 | 5,10 | 5,60 |
| S30 | 0,09 | <1,5 | <0,8 | 1,8 | 0,9 | 7,50 | 8,20 |
| S31 | 0,68 | <1,5 | <0,8 | 0,2 | 0,1 | 6,65 | 7,20 |
| S32 | 1,06 | <1,5 | <0,8 | 0,1 | 0,1 | 6,90 | 7,80 |
| Mínimo | <0,05 | <1,5 | < 0,8 | 0,1 | 0,1 | 3,85 | 4,30 |
| Mediana | <0,05 | 4,6 | 4,4 | 8,0 | 4,6 | 5,28 | 5,90 |
| Média | 0,13 | 4,8 | 4,9 | 7,4 | 8,1 | 5,52 | 6,13 |
| Máximo | 1,06 | 12,5 | 20,6 | 22,6 | 41,3 | 7,50 | 8,30 |
| c.v. (%) | 155,0 | 64,1 | 97,4 | | | 21,3 | 20,2 |

A razão $[Cd_{CaCl_2}] / [Cd_{AR}]$ variou entre 0,1 e 22,6 %, com uma média de 7,4 % e uma mediana de 8,0 %. São valores médios semelhantes aos encontrados por Rodrigues *et al.* (2010b) num conjunto de 136 amostras de terra colhidas na camada superficial de solos do nosso País (média 8,3 % e mediana 6,2 %), embora estes autores tivessem observado um intervalo de variação mais alargado: 0,21 – 51 %, mercê, provavelmente, do facto de alguns dos solos amostrados estarem contaminados e apresentarem uma elevada acidez. Noutro estudo, levado a cabo no Reino Unido com 17 solos provenientes de uma exploração agrícola usada para eliminação de lamas de depuração, Datta e Young (2005) observaram valores muito mais elevados da razão $[Cd_{CaCl_2}] / [Cd_{AR}]$, entre 26 e 45 % (média 37 % e mediana 37 %). Convém, no entanto, referir que os teores de $[Cd_{AR}]$ nos solos desta exploração variavam entre 1,2 e 55 $mg \cdot kg^{-1}$ e os de $[Cd_{CaCl_2}]$ entre 0,4 e 17,9 $mg \cdot kg^{-1}$, revelando uma acentuada contaminação.

A representação gráfica da relação entre os valores de pH e os da razão $[Cd_{disp}] / [Cd_{AR}]$ pode observar-se na Figura 4.1. Nos solos com valores de $pH(CaCl_2) > 5,5$, o teor de Cd extraível por qualquer destes dois métodos, relativamente ao teor pseudototal, desce abaixo dos 5 %, refletindo a imobilização progressiva do Cd às fases sólidas do solo, por fenómenos de adsorção e mesmo precipitação, na forma de $CdCO_3$, por exemplo, como acontece nos solos calcários (Kabata-Pendias, 2001). A relação obtida aproxima-se da observada por Wilcke *et al.* (2005), já apresentada na Figura 2.5 (p. 16).

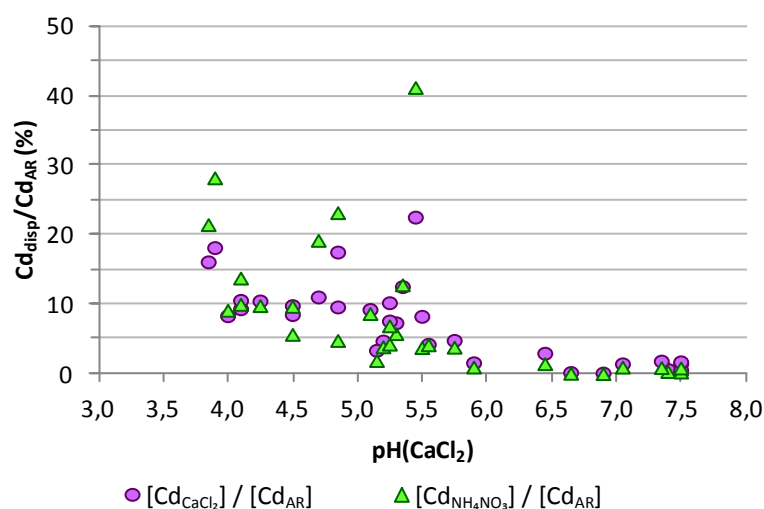


Figura 4.1 – Variação da relação entre os teores de Cd disponível e a fração pseudototal nas macroamostras de terra utilizadas nos ensaios em vaso, em função do pH do solo ($n = 32$)

4.2. Ensaio em vaso com trigo

4.2.1. Produção e composição química da parte aérea do trigo

Na Tabela A.V.1 do Anexo V apresentam-se os valores da produção de matéria verde e de matéria seca obtidos por tratamento experimental² e por repetição.

Na Tabela 4.2 figuram os resultados médios obtidos por tratamento experimental.

Tabela 4.2 – Peso verde (MV) e peso seco (MS) da parte aérea do trigo, colhido ao afilamento (Média \pm s; três repetições)

| Solo n.º | Produção (g/vaso) | | Solo n.º | Produção (g/vaso) | |
|-------------|-------------------|---------------|--------------------------|-------------------|---------------|
| | MV | MS | | MV | MS |
| 1 | 6,1 \pm 0,9 | 1,2 \pm 0,1 | 18-C | 24,4 \pm 0,5 | 5,9 \pm 0,1 |
| 1-C | 33,3 \pm 0,3 | 6,7 \pm 0,1 | 19 | 24,4 \pm 1,0 | 4,5 \pm 0,3 |
| 2 | 32,3 \pm 0,7 | 8,2 \pm 0,3 | 20 | 37,4 \pm 2,1 | 8,9 \pm 0,7 |
| 3 | 53,9 \pm 3,0 | 9,7 \pm 0,6 | 21 | 24,6 \pm 0,8 | 5,9 \pm 0,3 |
| 4 | 22,4 \pm 0,8 | 5,1 \pm 0,2 | 21-C | 29,5 \pm 1,1 | 6,8 \pm 0,3 |
| 4-C | 27,8 \pm 0,6 | 6,6 \pm 0,2 | 22 | 15,7 \pm 0,1 | 3,6 \pm 0,1 |
| 5 | 2,1 \pm 0,3 | 0,5 \pm 0,1 | 22-C | 20,4 \pm 0,6 | 4,8 \pm 0,3 |
| 5-C | 30,7 \pm 0,8 | 6,0 \pm 0,4 | 23 | 14,9 \pm 0,7 | 3,6 \pm 0,3 |
| 6 | 16,0 \pm 0,5 | 3,6 \pm 0,1 | 24 | 8,8 \pm 2,4 | 1,8 \pm 0,3 |
| 7 | 17,2 \pm 0,5 | 4,3 \pm 0,2 | 24-C | 14,1 \pm 2,3 | 3,0 \pm 0,3 |
| 8 | 27,0 \pm 0,8 | 6,3 \pm 0,4 | 25 | 19,4 \pm 0,7 | 4,6 \pm 0,3 |
| 8-C | 35,6 \pm 1,1 | 7,7 \pm 0,4 | 25-C | 27,2 \pm 0,7 | 6,5 \pm 0,4 |
| 9 | 35,8 \pm 0,8 | 8,1 \pm 0,2 | 26 | 29,3 \pm 0,8 | 7,2 \pm 0,2 |
| 10 | 31,5 \pm 1,0 | 7,8 \pm 0,3 | S27 | 15,9 \pm 0,5 | 3,5 \pm 0,2 |
| 11 | 31,6 \pm 0,4 | 7,7 \pm 0,3 | S27-C | 22,7 \pm 2,0 | 5,7 \pm 0,5 |
| 12 | 4,2 \pm 0,1 | 0,9 \pm 0,1 | S28 | 18,7 \pm 0,4 | 4,7 \pm 0,1 |
| 13 | 6,6 \pm 0,4 | 1,3 \pm 0,1 | S29 | 25,7 \pm 0,4 | 6,2 \pm 0,1 |
| 13-C | 22,8 \pm 1,3 | 4,6 \pm 0,2 | S30 | 16,1 \pm 0,6 | 3,6 \pm 0,1 |
| 14 | 20,2 \pm 1,3 | 4,0 \pm 0,3 | S31 | 18,6 \pm 0,5 | 4,5 \pm 0,2 |
| 15 | 16,9 \pm 0,5 | 3,3 \pm 0,2 | S32 | 14,4 \pm 0,3 | 3,4 \pm 0,1 |
| 16 | 22,3 \pm 0,7 | 4,8 \pm 0,3 | Média | 22,0 | 5,1 |
| 17 | 20,1 \pm 0,8 | 4,9 \pm 0,1 | s _m (\pm) | 0,58 | 0,14 |
| 18 | 21,0 \pm 0,7 | 5,0 \pm 0,2 | c.v. (%) | 2,6 | 2,7 |

A análise de variância relativa ao efeito do solo sobre a acumulação de biomassa permitiu observar que o solo constituiu fator de variação altamente significativo ($p \leq 0,001$) da acumulação de biomassa seca por vaso, que variou entre 0,5 e 9,7 g/vaso. Também as repetições tiveram um efeito altamente significativo na diminuição do erro experimental (Tabela 4.3). Na mesma tabela

² Dado que cada tratamento experimental equivaleu a um solo, S1 a S32, designar-se-ão os tratamentos experimentais pelos solos que lhes correspondem. Quando ao mesmo solo corresponderem dois tratamentos – com e sem calagem – o tratamento com calagem será referido por “S_{n.º do solo}-C” (S5 e S5-C, por exemplo).

pode observar-se, igualmente, a variação introduzida na composição química das plantas pelo conjunto de solos em estudo.

Tabela 4.3 – Tabelas resumidas da análise de variância relativas à produção de biomassa (matéria seca) e à concentração de nutrientes da parte aérea do trigo ao afilhamento

| Origem da variação | MS | | | | N | | | | P | | | |
|--------------------|------|---------|------|------|---------|------|------|--|---------|------|------|--|
| | g.l. | F calc. | % SQ | | F calc. | % SQ | | | F calc. | % SQ | | |
| Repetições | 2 | 16,89 | *** | 0,3 | 11,85 | *** | 0,6 | | 0,83 | ns | 0,0 | |
| Tratamentos | 42 | 252,28 | *** | 98,7 | 94,82 | *** | 97,4 | | 93,65 | *** | 98,0 | |

| Origem da variação | K | | | | Ca | | | | Mg | | | |
|--------------------|------|---------|------|------|---------|------|------|--|---------|------|------|--|
| | g.l. | F calc. | % SQ | | F calc. | % SQ | | | F calc. | % SQ | | |
| Repetições | 2 | 6,39 | ** | 0,6 | 3,75 | * | 0,2 | | 2,03 | ns | 0,1 | |
| Tratamentos | 42 | 51,39 | *** | 95,8 | 88,67 | *** | 97,7 | | 71,11 | *** | 97,2 | |

| Origem da variação | S | | | | Fe | | | | Mn | | | |
|--------------------|------|---------|------|------|---------|------|------|--|---------|------|------|--|
| | g.l. | F calc. | % SQ | | F calc. | % SQ | | | F calc. | % SQ | | |
| Repetições | 2 | 0,34 | ns | 0,0 | 2,28 | ns | 0,3 | | 2,05 | ns | 0,0 | |
| Tratamentos | 42 | 45,98 | *** | 95,8 | 29,67 | *** | 94,0 | | 779,50 | *** | 99,7 | |

| Origem da variação | Zn | | | | Cu | | | | B | | | |
|--------------------|------|---------|------|------|---------|------|------|--|---------|------|------|--|
| | g.l. | F calc. | % SQ | | F calc. | % SQ | | | F calc. | % SQ | | |
| Repetições | 2 | 1,33 | ns | 0,1 | 0,30 | ns | 0,0 | | 2,32 | ns | 0,0 | |
| Tratamentos | 42 | 74,26 | *** | 97,5 | 39,18 | *** | 95,7 | | 449,77 | *** | 99,6 | |

g.l. – graus de liberdade; F calc. – valor calculado da distribuição de F de Snedecor; %SQ – soma dos quadrados relativa a cada origem de variação x 100 / total da soma dos quadrados; ns – $p > 0,05$; * – $p \leq 0,05$; ** – $p \leq 0,01$; *** – $p \leq 0,001$

A produção mais baixa foi obtida no solo mais ácido do ensaio (S5), com um $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 4,3$, um GSB de 8 % e uma textura franco-arenosa. Tendo em conta que a faixa de $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ mais favorável para o trigo é entre 6,0 e 7,5, é compreensível que a calagem deste solo para pH 6,5 (S5-C) tenha levado a um aumento da produção de matéria verde de 2,1 g/vaso para 30,7 g/vaso. A produção foi relativamente baixa também noutros solos ácidos (S1, S13, S24). Já no caso do solo 12, sob cultura de vinha e com $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ de 8,0, a baixa produção obtida dever-se-á, muito provavelmente, a elevados teores de Cu e de Zn disponíveis na camada superficial (cf. Tabela 3.1, p. 202) onde progressivamente se foram acumulando com os sucessivos tratamentos fitossanitários no combate ao míldio da videira até atingirem níveis de toxicidade para a cultura do trigo.

Na Tabela A.V.2 do Anexo V apresentam-se os valores médios das concentrações de N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Cu e B observados na parte aérea do trigo, colhido ao afilhamento, expressos em relação à matéria seca a 105 °C.

Dado o elevado número de solos utilizados nos ensaios em vaso e a sua grande variabilidade de características físico-químicas e mineralógicas, não foi possível aplicar uma

tecnologia de fertilização perfeitamente ajustada a cada um deles, por forma a proporcionar, como seria desejável, as melhores condições nutricionais ao crescimento e desenvolvimento das plantas.

As produções obtidas de biomassa e a sua composição em macro e micronutrientes analisados revelam que tal objetivo nem sempre foi conseguido com as tecnologias que foram adotadas. Nalguns tratamentos, o crescimento das plantas foi afetado mais ou menos gravemente por excesso de Mn e, muito provavelmente, também de Al, devido à elevada acidez do solo.

Os teores foliares de alguns dos outros nutrientes analisados parecem situar-se em níveis já insuficientes, menos adequados ao normal desenvolvimento das plantas, mas sem, contudo, comprometerem os objetivos dos estudos realizados. Em futuras investigações desta natureza, com solos e plantas análogos, convirá reforçar as doses de nutrientes a aplicar.

4.2.2. Teor de Cd disponível no solo, extraído pelo CaCl_2 0,01 M e o NH_4NO_3 1 M, e relação entre os dois métodos

Na Tabela A.V.3 do Anexo V apresentam-se, por repetição e tratamento experimental, os teores de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$, $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ nas amostras de terra colhidas no início do ensaio.

Na Tabela 4.4 figuram os resultados médios por tipo de solo considerado.

Os teores abaixo do LQ foram considerados, para efeitos gráficos e estatísticos, como iguais ao valor do LQ do método analítico.

Tabela 4.4 – Teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$, $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ nas amostras de terra colhidas no início do ensaio com trigo (Média \pm s; três repetições)

| Solo n.º | $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ (1:2,5) | $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ (1:5) |
|-------------|---|--|--|-------------------------------------|
| S1 | 5,5 \pm 0,5 | 4,8 \pm 0,1 | 4,68 \pm 0,03 | 4,30 \pm 0,00 |
| S1-C | <1,5 | <0,8 | 7,02 \pm 0,10 | 6,70 \pm 0,00 |
| S2 | 3,7 \pm 0,4 | 4,4 \pm 0,3 | 5,98 \pm 0,08 | 5,68 \pm 0,06 |
| S3 | 4,4 \pm 0,8 | 2,4 \pm 0,0 | 6,18 \pm 0,06 | 5,90 \pm 0,00 |
| S4 | 4,0 \pm 0,1 | 4,5 \pm 0,2 | 5,13 \pm 0,03 | 4,55 \pm 0,00 |
| S4-C | <1,5 | <0,8 | 7,27 \pm 0,21 | 6,77 \pm 0,03 |
| S5 | 8,0 \pm 1,1 | 11,8 \pm 0,5 | 4,28 \pm 0,03 | 3,95 \pm 0,00 |
| S5-C | <1,5 | <0,8 | 6,47 \pm 0,03 | 6,25 \pm 0,00 |
| S6 | <1,5 | 1,9 \pm 0,0 | 6,90 \pm 0,00 | 6,30 \pm 0,00 |
| S7 | 4,0 \pm 0,0 | 2,9 \pm 0,2 | 5,80 \pm 0,00 | 5,20 \pm 0,00 |
| S8 | 10,5 \pm 0,2 | 14,6 \pm 1,2 | 4,40 \pm 0,00 | 3,95 \pm 0,00 |
| S8-C | <1,5 | <0,8 | 7,40 \pm 0,05 | 7,13 \pm 0,03 |
| S9 | 4,0 \pm 0,3 | 3,0 \pm 0,0 | 5,73 \pm 0,03 | 5,30 \pm 0,00 |
| S10 | 12,4 \pm 0,7 | 6,8 \pm 1,9 | 5,70 \pm 0,09 | 5,28 \pm 0,08 |
| S11 | <1,5 | 0,8 \pm 0,0 | 7,35 \pm 0,00 | 7,15 \pm 0,00 |
| S12 | <1,5 | <0,8 | 7,97 \pm 0,03 | 7,45 \pm 0,00 |
| S13 | 4,9 \pm 0,3 | 3,9 \pm 0,1 | 4,35 \pm 0,00 | 4,00 \pm 0,00 |
| S13-C | <1,5 | <0,8 | 7,93 \pm 0,06 | 7,50 \pm 0,00 |
| S14 | 12,1 \pm 0,2 | 18,5 \pm 0,7 | 6,00 \pm 0,00 | 5,55 \pm 0,00 |
| S15 | <1,5 | <0,8 | 7,87 \pm 0,06 | 7,55 \pm 0,00 |
| S16 | 4,9 \pm 0,1 | 8,2 \pm 0,8 | 5,80 \pm 0,00 | 5,22 \pm 0,03 |
| S17 | 1,9 \pm 0,0 | 0,9 \pm 0,1 | 5,75 \pm 0,00 | 5,15 \pm 0,00 |
| S18 | 5,9 \pm 0,1 | 8,0 \pm 0,1 | 5,27 \pm 0,03 | 4,70 \pm 0,00 |
| S18-C | 2,5 \pm 0,2 | 2,0 \pm 0,1 | 5,70 \pm 0,00 | 5,45 \pm 0,00 |
| S19 | <1,5 | <0,8 | 7,80 \pm 0,00 | 7,45 \pm 0,00 |
| S20 | 4,7 \pm 0,1 | 1,6 \pm 0,1 | 5,78 \pm 0,06 | 5,22 \pm 0,03 |
| S21 | 9,0 \pm 0,0 | 10,8 \pm 0,2 | 5,32 \pm 0,03 | 4,90 \pm 0,00 |
| S21-C | <1,5 | <0,8 | 7,25 \pm 0,05 | 6,88 \pm 0,03 |
| S22 | 5,0 \pm 0,3 | 2,3 \pm 0,0 | 5,15 \pm 0,05 | 4,85 \pm 0,09 |
| S22-C | <1,5 | <0,8 | 7,90 \pm 0,00 | 7,72 \pm 0,03 |
| S23 | <1,5 | <0,8 | 8,10 \pm 0,00 | 7,60 \pm 0,00 |
| S24 | 7,9 \pm 0,2 | 4,3 \pm 0,1 | 4,90 \pm 0,00 | 4,50 \pm 0,00 |
| S24-C | 4,4 \pm 0,0 | 2,9 \pm 0,0 | 5,00 \pm 0,00 | 4,80 \pm 0,00 |
| S25 | 4,9 \pm 0,4 | 4,6 \pm 0,1 | 4,58 \pm 0,03 | 4,15 \pm 0,00 |
| S25-C | <1,5 | <0,8 | 6,68 \pm 0,03 | 6,38 \pm 0,03 |
| S26 | 11,9 \pm 0,4 | 11,9 \pm 0,2 | 6,03 \pm 0,14 | 5,40 \pm 0,00 |

(continua)

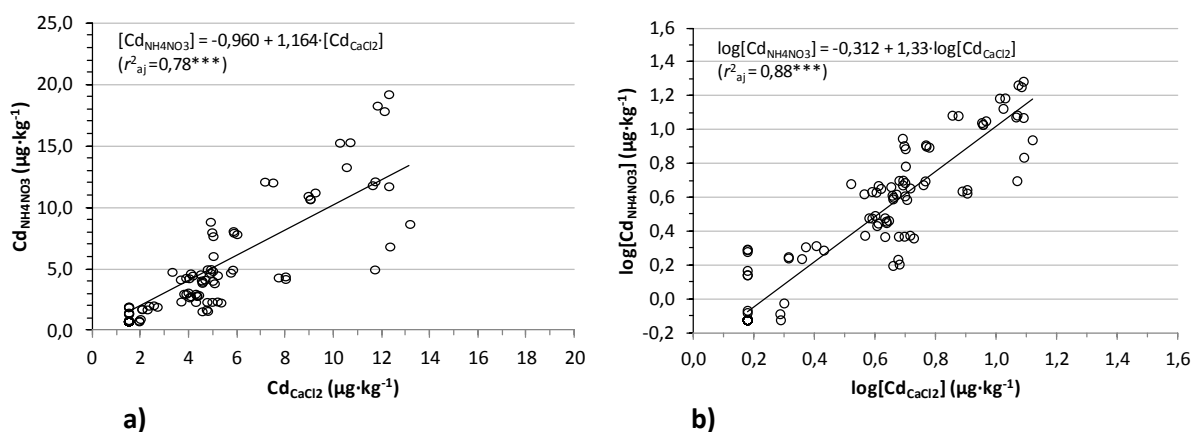
Tabela 4.4 - Teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$, $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ nas amostras de terra colhidas no início do ensaio com trigo (média de três repetições) (conclusão)

| Solo n.º | $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ (1:2,5) | $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ (1:5) |
|-------------|---|--|--|-------------------------------------|
| S27 | $4,9 \pm 0,1$ | $5,3 \pm 0,6$ | $4,98 \pm 0,03$ | $4,15 \pm 0,00$ |
| S27-C | <1,5 | <0,8 | $6,42 \pm 0,10$ | $5,98 \pm 0,12$ |
| S28 | $2,1 \pm 0,1$ | $1,7 \pm 0,00$ | $6,30 \pm 0,00$ | $5,78 \pm 0,03$ |
| S29 | $4,6 \pm 0,1$ | $4,1 \pm 0,1$ | $5,60 \pm 0,00$ | $5,10 \pm 0,00$ |
| S30 | <1,5 | <0,8 | $8,15 \pm 0,00$ | $7,60 \pm 0,00$ |
| S31 | <1,5 | $1,4 \pm 0,00$ | $7,05 \pm 0,00$ | $6,60 \pm 0,00$ |
| S32 | <1,5 | <0,8 | $7,60 \pm 0,00$ | $6,85 \pm 0,00$ |
| Média | 4,1 | 3,8 | 6,22 | 5,77 |
| $s_m (\pm)$ | 0,17 | 0,23 | 0,032 | 0,017 |
| c.v. (%) | 4,1 | 6,1 | 0,5 | 0,3 |

Os dois métodos estavam bem relacionados, como se pode observar na Figura 4.2, extraindo quantidades semelhantes de Cd. O NH_4NO_3 1 M apresenta a vantagem de permitir quantificar valores mais baixos de Cd, mercê do facto de apresentar uma relação solo: solução extratante de 1:2,5, comparativamente com o CaCl_2 0,01 M, que tem uma relação 1:5. Na forma logarítmica a relação entre os dois métodos melhora ligeiramente.

$$[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}] = -0,960 + 1,164 \cdot [\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}] \quad (n = 129; r^2 = 0,78^{***}; se_y = 1,96) \quad (4.1)$$

$$\log[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}] = -0,312 + 1,133 \cdot \log[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}] \quad (n = 129; r^2 = 0,88^{***}; se_y = 0,15) \quad (4.2)$$

**Figura 4.2** - Relação entre os dois métodos de extração do teor de Cd disponível para o trigo - CaCl_2 0,01 M e NH_4NO_3 1 M - no ensaio em vaso com trigo ($n = 129$): **a)** relação na forma não transformada e **b)** relação log-log

Em 18 dos 42 tratamentos experimentais o valor de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ estava abaixo do LQ. No caso do NH_4NO_3 1 M verificou-se o mesmo em 15 dos tratamentos. Em todos eles os solos tinham um $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ superior 5,9 e um $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ superior a 6,3, a quase totalidade de reação neutra a alcalina, naturalmente ou mercê da calagem a que tinham sido sujeitos.

A representação gráfica da relação entre o teor de Cd disponível no solo, determinado pelo $[Cd_{CaCl_2}]$ e o $[Cd_{NH_4NO_3}]$, e o pH do solo pode observar-se na Figura 4.3. À semelhança do observado por outros autores (Prüß, 1997, cf. Figura 2.16 p. 72; Baize *et al.*, 2003 cf. Figura 2.6 p. 16; Wilcke *et al.*, 2005 cf. Figura 2.5 p. 16) verifica-se uma diminuição acentuada daqueles teores nos solos com pH mais elevado. Nos solos de reação neutra e alcalina aquele teor, determinado pelos dois métodos testados, desce mesmo abaixo do respetivo LQ.

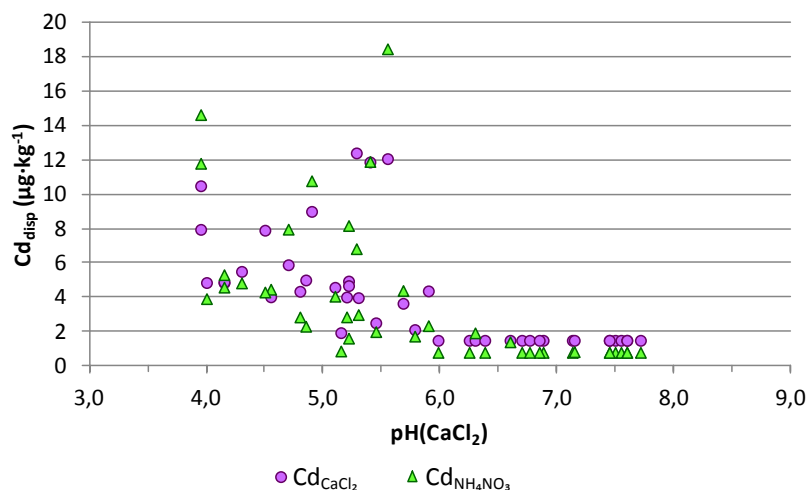


Figura 4.3 – Relação entre o teor de Cd disponível no solo, determinado pelo $[Cd_{CaCl_2}]$ e o $[Cd_{NH_4NO_3}]$, e o $pH(CaCl_2)$, nas amostras de terra colhidas no início do ensaio com trigo ($n = 43$)

Os valores dos LD e LQ do Cd, obtidos para estes dois métodos, estão ao nível dos apresentados por outros autores (Tabelas 4.5 e 4.6), pelo que consideramos que a quantificação do elemento, realizada no âmbito do presente trabalho é adequada. Refira-se, a propósito, que, dos 18 trabalhos consultados onde foi utilizado o NH_4NO_3 1 M, em apenas quatro são referidos o LD ou o LQ.

Tabela 4.5 – LD e LQ referidos por outros autores para a determinação do $[Cd_{CaCl_2}]$ (referidos à amostra de terra)

| | Razão solo : solução | Técnica | LD | LQ |
|---------------------------------|-------------------------|---------|------------------------|-----|
| | | | (µg·kg ⁻¹) | |
| Presente trabalho | 1:5 | GFAAS | 0,5 | 1,5 |
| ADEME & APCA, 2005 | 1:10 | - | - | 1 |
| Brus <i>et al.</i> , 2009b | 1:2 | GFAAS | 0,1 | - |
| Houba <i>et al.</i> , 2000 | 1:10 | GFAAS | 0,5 | 1,5 |
| Meers <i>et al.</i> , 2007a | 1:5 | GFAAS | 0,5 | - |
| McLaughlin <i>et al.</i> , 1997 | 1:5 | ICP-MS | 0,25 | - |
| Pueyo <i>et al.</i> , 2004 | 1:10 | ICP-MS | - | 6,6 |
| Rieuwerts <i>et al.</i> , 2006 | 1:8 | ICP-MS | 0,68 | - |
| Rodrigues <i>et al.</i> , 2010b | 1:10 | ICP-MS | 1,0 | - |

Tabela 4.6 – LD e LQ referidos por outros autores para a determinação do Cd_{NH₄NO₃} (referidos à amostra de terra)

| | Razão solo : solução | Técnica | LD | LQ |
|-------------------------------|-------------------------|---------|------------------------|----------|
| | | | (μg·kg ⁻¹) | |
| Presente trabalho | 1:2,5 | GFAAS | 0,25 | 0,75 |
| ADEME & APCA, 2005 | 1:2,5 | - | - | 1 ou 1,5 |
| Meers <i>et al.</i> , 2007a | 1:2,5 | GFAAS | 0,25 | - |
| Gryschko <i>et al.</i> , 2005 | 1:2,5 | ICP-MS | 1,3 | - |
| Pueyo <i>et al.</i> , 2004 | 1:2,5 | ICP-MS | - | 4,7 |

4.2.3. Teor de Cd na parte aérea do trigo

Na Tabela A.V.4 do Anexo V apresentam-se, por repetição e tratamento experimental, os teores de Cd na parte aérea do trigo colhido ao afilamento. Os valores médios, para cada tratamento experimental, indicam-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Teor de Cd na parte aérea do trigo, colhido ao afilamento (mg·kg⁻¹ na matéria seca a 105 °C)

| Solo n.º | Cd na parte aérea (média ± s) | Solo n.º | Cd na parte aérea (média ± s) |
|-------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| S1 | 0,062 ± 0,002 | S18-C | 0,152 ± 0,017 |
| S1-C | 0,191 ± 0,002 | S19 | 0,045 ± 0,002 |
| S2 | 0,063 ± 0,005 | S20 | 0,087 ± 0,003 |
| S3 | 0,150 ± 0,006 | S21 | 0,116 ± 0,011 |
| S4 | 0,043 ± 0,002 | S21-C | 0,212 ± 0,008 |
| S4-C | 0,091 ± 0,005 | S22 | 0,098 ± 0,010 |
| S5 | 0,071 ± 0,004 | S22-C | 0,107 ± 0,002 |
| S5-C | 0,169 ± 0,026 | S23 | 0,036 ± 0,002 |
| S6 | 0,028 ± 0,005 | S24 | 0,032 ± 0,007 |
| S7 | 0,052 ± 0,003 | S24-C | 0,051 ± 0,005 |
| S8 | 0,101 ± 0,008 | S25 | 0,075 ± 0,002 |
| S8-C | 0,155 ± 0,005 | S25-C | 0,086 ± 0,012 |
| S9 | 0,105 ± 0,012 | S26 | 0,082 ± 0,014 |
| S10 | 0,130 ± 0,017 | S27 | 0,081 ± 0,014 |
| S11 | 0,128 ± 0,018 | S27-C | 0,103 ± 0,002 |
| S12 | 0,038 ± 0,004 | S28 | 0,027 ± 0,002 |
| S13 | 0,079 ± 0,010 | S29 | 0,053 ± 0,003 |
| S13-C | 0,109 ± 0,008 | S30 | 0,084 ± 0,005 |
| S14 | 0,222 ± 0,033 | S31 | 0,145 ± 0,020 |
| S15 | 0,067 ± 0,009 | S32 | 0,194 ± 0,022 |
| S16 | 0,056 ± 0,008 | Média | 0,095 |
| S17 | 0,042 ± 0,002 | s _m (±) | 0,0065 |
| S18 | 0,065 ± 0,002 | c.v. (%) | 6,9 |

Como se pode observar, o teor de Cd na parte aérea das plantas variou entre 0,027 e 0,222 mg·kg⁻¹, com uma média de 0,095 mg·kg⁻¹ Cd na matéria seca a 105 °C.

A concentração de Cd nas plantas varia, sensivelmente, entre 0,03 e 0,66 mg·kg⁻¹ na matéria seca (Kabata-Pendias, 2001).

Os resultados publicados, relativos ao teor de Cd no trigo, referem-se, normalmente, aos teores observados no final da cultura, no grão ou na palha. Para comparação com os valores por nós obtidos na fase de afilhamento referem-se três trabalhos:

- Em 1723 amostras de trigo proveniente de 30 países, no âmbito do estudo da FAO e do governo finlandês (Sillanpää & Jansson, 1992), o teor de Cd na parte aérea do trigo colhido a meio do afilhamento variou entre 0,01 e 1,06 mg·kg⁻¹, com uma média $\pm s_m$ de 0,109 \pm 0,085 e uma mediana de 0,090 mg·kg⁻¹;
- Numa amostragem a 84 campos de trigo de inverno (*Triticum aestivum* L.), distribuídos por toda a Estónia em solos considerados representativos daquele país, Kevvai *et al.* (1997) encontraram teores de Cd na parte aérea da planta, colhida a meio da fase de afilhamento, variando entre 0,01 e 1,13 mg·kg⁻¹ Cd, com uma média de 0,13 e uma mediana de 0,08 mg·kg⁻¹ Cd.
- Já Krishnamurti *et al.* (2000), num ensaio em vaso comparativo de métodos de extração da fração disponível de Cd em 11 solos não contaminados da Austrália (0,036 a 0,195 mg·kg⁻¹ Cd_{AR}) usaram como planta teste o trigo (*Triticum aestivum* L. var Excalibur) colhido às cinco semanas, um pouco mais cedo, portanto, que no nosso ensaio. A parte aérea do trigo cultivado naqueles 11 solos apresentou teores de Cd semelhantes aos do presente estudo, variando entre 0,029 e 0,265 mg·kg⁻¹ na MS, com uma média de 0,135 mg·kg⁻¹ Cd (Krishnamurti *et al.*, 2000).

Os teores de Cd obtidos nas amostras do presente ensaio apresentam teores médios aproximados aos dos primeiros dois estudos. Dado tratar-se dum ensaio em vaso, com apenas uma variedade de trigo, o intervalo de variação do Cd é compreensivelmente mais apertado do que naqueles dois levantamentos, aproximando-se do observado no ensaio de Krishnamurti *et al.* (2000).

4.2.4. Relação entre o teor de Cd no trigo e o teor de Cd disponível no solo

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram a representação gráfica da relação entre o teor de Cd na parte aérea do trigo e os de [Cd_{CaCl₂}] e de [Cd_{NH₄NO₃}], respetivamente.

Como se pode observar nessas figuras, nos solos com reação neutra a alcalina o [Cd_{CaCl₂}] e o [Cd_{NH₄NO₃}] não parecem ser bons indicadores do teor de Cd disponível para a planta de trigo, que continua a absorver aquele elemento. Assim, por exemplo, o trigo cultivado nos solos S31 e S32, de reação alcalina e com o teor de Cd_{AR} mais elevado do conjunto dos solos ensaiados (0,68 e 1,06

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) apresentou 0,145 e 0,194 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd na sua parte aérea, respetivamente, apesar dos teores muito baixos de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ nesses solos.

Ao estudarem os solos derivados de calcário do sul de Saskatchewan, Canada, Krishnamurti *et al.* (1995b) encontraram uma proporção muito reduzida de Cd na fração de troca. Nesses solos, o teor de $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ variava entre 0,2 e 15,9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma média de 3,4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, sendo igualmente reduzido o teor de Cd extraído por outros sais neutros (Krishnamurti *et al.*, 1995a). Estes autores propõem o NH_4Cl 1 M, considerando-o melhor extratante para avaliar a disponibilidade do Cd para o trigo duro nesses solos ($r^2 = 0,91^{***}$) do que outros seis extratantes testados, entre os quais o NH_4NO_3 1 M e o CaCl_2 0,05 M (Krishnamurti *et al.*, 1995a). Afirmam que o NH_4Cl tem ainda a vantagem de extrair quantidades mais elevadas de Cd e, portanto, mais facilmente quantificáveis. Nos solos de Saskatchewan o teor de $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ variava entre 6,3 e 191 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma média de 60 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Krishnamurti *et al.* (2000) argumentam, citando Smith & Martell (1976, 1977) que a constante de estabilidade do complexo formado pelo Cd com o cloreto é da mesma ordem de grandeza que as constantes de estabilidade dos complexos formados entre o Cd e os ácidos orgânicos de baixo peso molecular presentes na rizosfera. Referem, ainda, que estes ácidos são capazes de aumentar a desorção do Cd (Krishnamurti *et al.*, 1977 e Naidu & Harter, 1998 citados por Krishnamurti *et al.*, 2000).

Convém referir que, mercê dos teores relativamente baixos de Cd disponível no solo, as figuras apresentadas são idênticas à zona inferior das Figuras 2.15 (cf. p. 71) e 2.18 (cf. p. 77), apresentadas respetivamente por Prueß (1997) na Alemanha e por ADEME & APCA (2005), para solos de França.

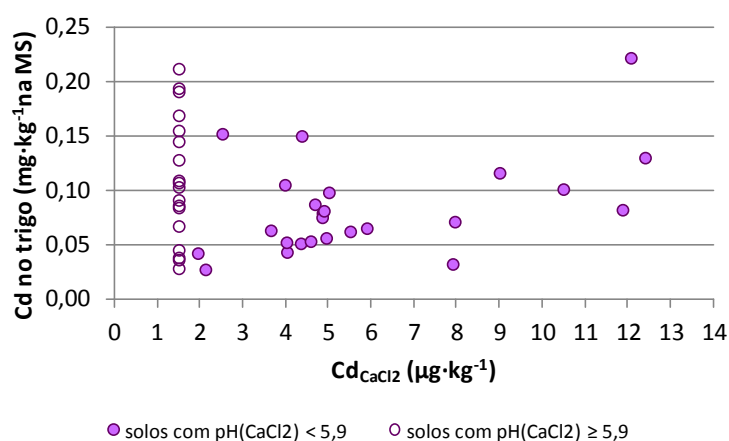


Figura 4.4 - Relação entre o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o Cd na parte aérea do trigo ($n = 43$)

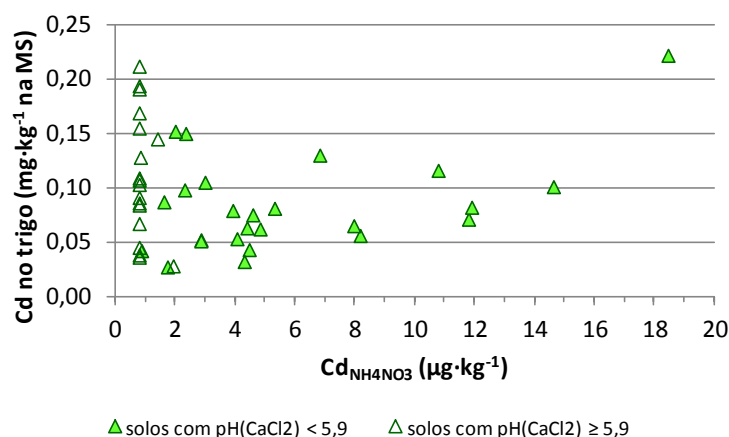


Figura 4.5 - Relação entre o $[Cd_{NH_4NO_3}]$ e o Cd na parte aérea do trigo ($n=43$)

Sendo não significativa a relação entre o $[Cd_{trigo}]$ e o $[Cd_{disp}]$ nos solos alcalinos, considerou-se pertinente avaliar esta relação apenas nos solos ácidos, dado que a maioria dos solos de Portugal Continental apresenta este tipo de reação. De facto, segundo o Atlas do Ambiente, cerca de 87,5 % da área do nosso País tem valores de $pH(H_2O) < 6,5$ (CNA, 1984).

Foram, assim, considerados apenas os 25 solos de reação ácida ($pH(CaCl_2) < 5,90$, correspondendo a $pH(H_2O) < 6,40$) utilizados no ensaio em vaso (cf. Tabela 4.4 p.245).

A análise de regressão linear simples, efetuada com o objetivo de estabelecer a relação entre o $[Cd_{CaCl_2}]$, nos solos ácidos em estudo, e o teor de Cd na parte aérea do trigo na fase de afilhamento, revelou que, embora as duas variáveis se encontrassem relacionadas de forma altamente significativa ($p \leq 0,001$), o coeficiente de determinação da função era baixo ($n=71$; $r^2 = 0,19$, $se_y = 0,041$):

$$[Cd_{trigo}] = 0,0448 + 0,00662 \cdot [Cd_{CaCl_2}] \quad (4.3)$$

em que $[Cd_{trigo}]$ é teor de Cd na parte aérea do trigo, expresso em $mg \cdot kg^{-1}$ na MS, e $[Cd_{CaCl_2}]$ está expresso em $\mu g \cdot kg^{-1}$.

A conversão dos teores de Cd_{trigo} e Cd_{CaCl_2} para a forma logarítmica (de base 10) não melhorou o coeficiente de determinação da função estabelecida ($n=71$; $r^2 = 0,17$, $se_y = 0,200$).

No caso do $[Cd_{NH_4NO_3}]$, os resultados obtidos foram idênticos ($n=71$; $r^2 = 0,19$, $se_y = 0,0408$):

$$[Cd_{trigo}] = 0,0577 + 0,00449 \cdot [Cd_{NH_4NO_3}] \quad (4.4)$$

em que $[Cd_{trigo}]$ está expresso em $mg \cdot kg^{-1}$ na MS e $[Cd_{NH_4NO_3}]$ em $\mu g \cdot kg^{-1}$.

Tal como se observou com o $CaCl_2$, a conversão dos teores de Cd_{trigo} e $Cd_{NH_4NO_3}$ para a forma logarítmica não melhorou o coeficiente de determinação da função estabelecida ($n=71$; $r^2 = 0,10^{**}$, $se_y = 0,209$).

A inclusão do pH do solo como variável independente, a par do $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$, permitiu melhorar a relação, sendo o coeficiente de determinação da função mais elevado quando estabelecida com o $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$. No entanto, embora altamente significativa ($p \leq 0,001$), o coeficiente de determinação ainda era relativamente baixo (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 – Relação entre o teor de Cd no trigo e o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$, associado ao pH do solo ($n=71$)

| Equação de regressão | Coef de determinação r^2_{aj} | Nível de significância | se_y | Eq. |
|---|------------------------------------|------------------------|--------|-------|
| $[\text{Cd}_{\text{trigo}}] = -0,0768 + 0,0218 \cdot \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) + 0,00723 \cdot [\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ | 0,26 | *** | 0,0389 | (4.5) |
| $[\text{Cd}_{\text{trigo}}] = -0,101 + 0,0285 \cdot \text{pH}(\text{CaCl}_2) + 0,00745 \cdot [\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ | 0,31 | *** | 0,0375 | (4.6) |
| $[\text{Cd}_{\text{trigo}}]$ expresso em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ na MS e $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ em $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ | | | | |

Relativamente ao NH_4NO_3 1 M, a inclusão do pH do solo na função, como variável independente, permitiu igualmente melhorar a relação, sendo o coeficiente de determinação da função mais elevado quando estabelecida com o $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 – Relação entre o teor de Cd no trigo e o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$, associado ao pH do solo ($n=71$)

| Equação de regressão | Coef de determinação r^2_{aj} | Nível de significância | se_y | Eq. |
|--|------------------------------------|------------------------|--------|-------|
| $[\text{Cd}_{\text{trigo}}] = -0,0733 + 0,0236 \cdot \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) + 0,00507 \cdot [\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ | 0,27 | *** | 0,0386 | (4.7) |
| $[\text{Cd}_{\text{trigo}}] = -0,102 + 0,0313 \cdot \text{pH}(\text{CaCl}_2) + 0,00535 \cdot [\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ | 0,33 | *** | 0,0369 | (4.8) |
| $[\text{Cd}_{\text{trigo}}]$ expresso em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ na MS e $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ em $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ | | | | |

4.3. Ensaio em vaso com alface

4.3.1. Produção e composição química da alface

Na Tabela A.VI.1 do Anexo VI apresentam-se os valores da produção de matéria verde e matéria seca obtidos por tratamento experimental e por repetição.

Na Tabela 4.10 figuram os resultados médios por tratamento experimental. Em seis tratamentos experimentais, correspondentes aos solos mais ácidos, a alface não cresceu (S1, S8, S13, S24, S25 e S27). O efeito da calagem desses solos é visível na produção dos tratamentos correspondentes.

A análise de variância relativa ao efeito do solo sobre a acumulação de biomassa permitiu observar que o solo constituiu fator de variação altamente significativo ($p \leq 0,001$) da acumulação de biomassa seca por vaso, que variou entre 1,7 e 7,9 g/vaso. Também as repetições tiveram um efeito altamente significativo na diminuição do erro experimental (Tabela 4.11). Na mesma tabela

pode observar-se, igualmente, a variação introduzida na composição química das plantas pelo conjunto de solos em estudo.

Tabela 4.10 – Peso verde (MV) e peso seco (MS) da parte aérea da alface (média \pm s; três repetições)

| Solo n.º | Produção (g/vaso) | | Solo n.º | Produção (g/vaso) | |
|-------------|-------------------|---------------|--------------------------|-------------------|---------------|
| | MV | MS | | MV | MS |
| S1 | | | S19 | 66,4 \pm 3,0 | 6,4 \pm 0,2 |
| S1-C | 41,9 \pm 0,3 | 3,7 \pm 0,2 | S20 | 41,6 \pm 11,0 | 3,9 \pm 1,5 |
| S2 | 78,4 \pm 3,3 | 7,9 \pm 0,3 | S21 | 53,2 \pm 4,6 | 4,9 \pm 1,1 |
| S3 | 71,0 \pm 0,7 | 7,0 \pm 0,4 | S21-C | 56,6 \pm 16,4 | 5,5 \pm 2,6 |
| S4 | 26,6 \pm 2,3 | 3,0 \pm 0,3 | S22 | 49,8 \pm 7,8 | 4,2 \pm 1,1 |
| S4-C | 58,8 \pm 1,9 | 5,7 \pm 0,4 | S22-C | 55,7 \pm 10,8 | 5,2 \pm 1,2 |
| S5-C | 42,2 \pm 9,9 | 4,4 \pm 0,6 | S23 | 35,4 \pm 3,5 | 3,7 \pm 0,6 |
| S6 | 51,6 \pm 0,9 | 5,5 \pm 0,1 | S24 | | |
| S7 | 29,1 \pm 2,1 | 2,9 \pm 0,1 | S24-C | 29,6 \pm 4,2 | 2,8 \pm 0,5 |
| S8 | | | S25 | | |
| S8-C | 54,5 \pm 3,2 | 5,3 \pm 0,8 | S25-C | 58,4 \pm 1,8 | 5,4 \pm 0,2 |
| S9 | 68,9 \pm 3,9 | 7,2 \pm 0,1 | S26 | 50,6 \pm 1,0 | 5,0 \pm 0,2 |
| S10 | 68,1 \pm 2,4 | 6,9 \pm 0,4 | S27 | | |
| S11 | 52,0 \pm 2,1 | 6,0 \pm 0,4 | S27-C | 52,0 \pm 3,5 | 5,5 \pm 0,6 |
| S12 | 20,2 \pm 3,7 | 1,7 \pm 0,4 | S28 | 70,7 \pm 3,2 | 6,2 \pm 0,5 |
| S13 | | | S29 | 47,3 \pm 2,0 | 4,6 \pm 0,3 |
| S13-C | 39,2 \pm 7,4 | 3,5 \pm 0,8 | S30 | 68,0 \pm 3,2 | 6,5 \pm 0,2 |
| S14 | | | S31 | 62,4 \pm 3,3 | 5,3 \pm 0,5 |
| S15 | 26,8 \pm 0,3 | 2,6 \pm 0,0 | S32 | 53,6 \pm 7,7 | 4,6 \pm 0,9 |
| S16 | 70,1 \pm 11,9 | 6,0 \pm 1,0 | Média | 50,3 | 4,9 |
| S17 | 19,9 \pm 5,5 | 2,3 \pm 0,5 | s _m (\pm) | 3,41 | 0,44 |
| S18 | 41,7 \pm 9,9 | 3,6 \pm 0,8 | c.v. (%) | 6,8 | 9,1 |
| S18-C | 49,5 \pm 3,5 | 5,1 \pm 0,4 | | | |

Na Tabela A.VI.2 do Anexo VI apresentam-se os valores médios das concentrações de N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Cu e B observados na parte aérea do trigo, colhido ao afilamento, expressos em relação à matéria seca a 105 °C.

Para este ensaio tecem-se as mesmas considerações sumárias que foram feitas ao ensaio em vaso com trigo.

Tabela 4.11 – Tabelas resumidas da análise de variância relativas à produção de biomassa (matéria seca) e à concentração de nutrientes da alface

| Origem da variação | MS | | | | N | | | | P | | | |
|--------------------|------|---------|-----|------|---------|-----|------|---------|-----|------|---------|------|
| | g.l. | F calc. | ns | % SQ | F calc. | ns | % SQ | F calc. | ns | % SQ | F calc. | % SQ |
| Repetições | 34 | 0,95 | ns | 0,4 | 0,33 | ns | 0,3 | 0,81 | ns | 0,2 | | |
| Tratamentos | 2 | 11,83 | *** | 85,6 | 4,64 | *** | 71,3 | 17,56 | *** | 89,8 | | |

| Origem da variação | K | | | | Ca | | | | Mg | | | |
|--------------------|------|---------|-----|------|---------|-----|------|---------|-----|------|---------|------|
| | g.l. | F calc. | ns | % SQ | F calc. | ns | % SQ | F calc. | ns | % SQ | F calc. | % SQ |
| Repetições | 34 | 1,75 | ns | 0,4 | 1,72 | ns | 0,3 | 1,06 | ns | 0,3 | | |
| Tratamentos | 2 | 26,13 | *** | 92,8 | 37,36 | *** | 94,9 | 20,67 | *** | 91,3 | | |

| Origem da variação | S | | | | Fe | | | | Mn | | | |
|--------------------|------|---------|-----|------|---------|-----|------|---------|-----|------|---------|------|
| | g.l. | F calc. | ns | % SQ | F calc. | ns | % SQ | F calc. | ns | % SQ | F calc. | % SQ |
| Repetições | 34 | 0,73 | ns | 0,5 | 0,36 | ns | 0,1 | 0,48 | ns | 0,0 | | |
| Tratamentos | 2 | 7,20 | *** | 78,9 | 23,26 | *** | 93,5 | 113,58 | *** | 98,4 | | |

| Origem da variação | Zn | | | | Cu | | | | B | | | |
|--------------------|------|---------|-----|------|---------|-----|------|---------|-----|------|---------|------|
| | g.l. | F calc. | ns | % SQ | F calc. | ns | % SQ | F calc. | ns | % SQ | F calc. | % SQ |
| Repetições | 34 | 0,80 | ns | 0,0 | 1,72 | ns | 0,0 | 0,72 | ns | 0,1 | | |
| Tratamentos | 2 | 126,62 | *** | 98,5 | 255,08 | *** | 99,3 | 29,09 | *** | 93,7 | | |

g.l. – graus de liberdade; F calc. – valor calculado da distribuição de F de Snedecor; %SQ – soma dos quadrados relativa a cada origem de variação x 100 / total da soma dos quadrados; ns – $p > 0,05$; * – $p \leq 0,05$; ** – $p \leq 0,01$; *** – $p \leq 0,001$

4.3.2. Teor de Cd na alface

Na Tabela A.VI.3 do Anexo VI apresentam-se, por solo e repetição, os teores de Cd na parte aérea da alface.

Os valores médios, para cada solo considerado no estudo, indicam-se na Tabela 4.12. Dado que o Regulamento (CE) 1881/2006, de 19 de Dezembro, fixa o valor máximo de Cd nos produtos alimentares expresso em relação ao peso fresco, apresentam-se também desta forma os teores de Cd.

Como se pode observar, o teor de Cd na MS variou entre 0,097 e 0,722 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, com uma média de 0,30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd. São teores em média três vezes mais elevados que os observados na parte aérea do trigo, no ensaio V1T. O teor mais elevado de Cd ocorreu na alface cultivada no solo S32, com $[\text{Cd}_{\text{AR}}] = 1,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, o teor mais elevado do conjunto de solos do ensaio.

O teor médio de humidade da alface foi de 91 %. Expresso em peso fresco o teor de Cd variou entre 0,008 e 0,057 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, com uma média de 0,026 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, sempre abaixo do valor limite de 0,20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd fixado pelo Reg. (CE) 1881/2006 para os produtos hortícolas de folha.

Tabela 4.12 – Teor de Cd na alface, expresso na matéria seca a 105 °C e no peso fresco

| Solo n.º | Cd na alface (mg·kg ⁻¹) | | Solo n.º | Cd na alface (mg·kg ⁻¹) | |
|-------------|-------------------------------------|---------------|--------------------|-------------------------------------|---------------|
| | MS | peso fresco | | MS | peso fresco |
| S1 | | | S19 | 0,196 ± 0,012 | 0,017 ± 0,001 |
| S1-C | 0,278 ± 0,000 | 0,021 ± 0,002 | S20 | 0,308 ± 0,037 | 0,024 ± 0,002 |
| S2 | 0,416 ± 0,038 | 0,038 ± 0,003 | S21 | 0,391 ± 0,061 | 0,031 ± 0,002 |
| S3 | 0,547 ± 0,044 | 0,049 ± 0,005 | S21-C | 0,471 ± 0,084 | 0,038 ± 0,006 |
| S4 | 0,237 ± 0,005 | 0,023 ± 0,001 | S22 | 0,227 ± 0,001 | 0,016 ± 0,002 |
| S4-C | 0,230 ± 0,021 | 0,020 ± 0,001 | S22-C | 0,169 ± 0,018 | 0,014 ± 0,002 |
| S5-C | 0,234 ± 0,031 | 0,022 ± 0,006 | S23 | 0,164 ± 0,040 | 0,013 ± 0,001 |
| S6 | 0,124 ± 0,000 | 0,012 ± 0,000 | S24 | | |
| S7 | 0,279 ± 0,000 | 0,025 ± 0,001 | S24-C | 0,097 ± 0,009 | 0,008 ± 0,001 |
| S8 | | | S25 | | |
| S8-C | 0,243 ± 0,025 | 0,021 ± 0,003 | S25-C | 0,223 ± 0,017 | 0,018 ± 0,001 |
| S9 | 0,392 ± 0,030 | 0,037 ± 0,004 | S26 | 0,450 ± 0,019 | 0,038 ± 0,001 |
| S10 | 0,621 ± 0,013 | 0,057 ± 0,002 | S27 | | |
| S11 | 0,408 ± 0,050 | 0,043 ± 0,004 | S27-C | 0,232 ± 0,026 | 0,021 ± 0,002 |
| S12 | 0,118 ± 0,011 | 0,009 ± 0,001 | S28 | 0,158 ± 0,003 | 0,012 ± 0,001 |
| S13 | | | S29 | 0,282 ± 0,026 | 0,024 ± 0,003 |
| S13-C | 0,292 ± 0,022 | 0,023 ± 0,002 | S30 | 0,284 ± 0,022 | 0,024 ± 0,002 |
| S14 | | | S31 | 0,415 ± 0,017 | 0,031 ± 0,003 |
| S15 | 0,138 ± 0,005 | 0,011 ± 0,000 | S32 | 0,722 ± 0,066 | 0,053 ± 0,002 |
| S16 | 0,539 ± 0,005 | 0,042 ± 0,002 | Média | 0,305 | 0,026 |
| S17 | 0,146 ± 0,029 | 0,014 ± 0,002 | s _m (±) | 0,0193 | 0,0157 |
| S18 | 0,299 ± 0,035 | 0,022 ± 0,002 | c.v. (%) | 6,3 | 6,1 |
| S18-C | 0,351 ± 0,006 | 0,032 ± 0,002 | | | |

A concentração média de Cd nas folhas da alface ronda os 0,4 a 0,66 mg·kg⁻¹ na MS (Kabata-Pendias, 2001, citando vários autores).

4.3.3. Relação entre o teor de Cd na alface e o teor de Cd disponível no solo

Na Tabela A.VI.4 do Anexo VI apresentam-se, por repetição e tratamento experimental, os teores de Cd_{CaCl₂}, Cd_{NH₄NO₃}, pH(H₂O) e pH(CaCl₂) nas amostras de terra colhidas no início do ensaio.

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram a representação gráfica da relação entre o teor de Cd na alface e os de Cd_{CaCl₂} e Cd_{NH₄NO₃} do solo, respetivamente.

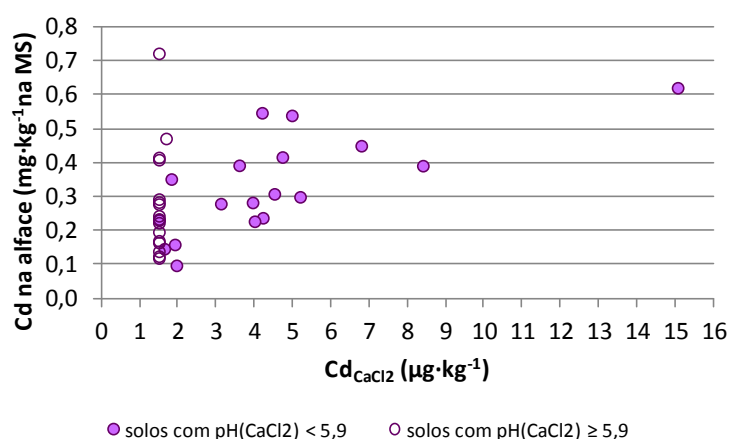


Figura 4.6 - Relação entre o $[Cd_{CaCl_2}]$ e o Cd na alface ($n=35$)

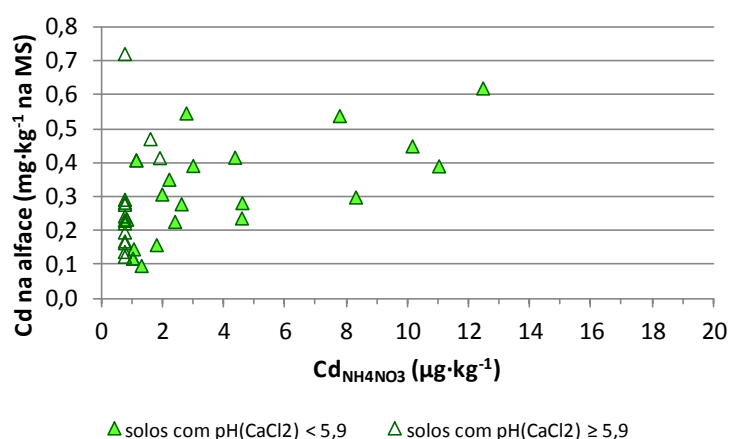


Figura 4.7 - Relação entre o $[Cd_{NH_4NO_3}]$ e o Cd na alface ($n=35$)

Tal como observado no trigo, nos solos de reação neutra e alcalina, o $CaCl_2$ 0,01 M e o NH_4NO_3 1 M não se mostraram bons indicadores do teor de Cd na alface, pois esta continua a absorver este elemento mesmo quando os teores de $[Cd_{CaCl_2}]$ e o $[Cd_{NH_4NO_3}]$ descem abaixo de 1,7 e 1,9 $\mu g \cdot kg^{-1}$, respetivamente.

À semelhança do efetuado no ensaio com trigo, estudou-se a relação entre o teor de Cd disponível no solo e o teor de Cd da alface para o conjunto dos 18 solos com $pH(CaCl_2) < 5,90$. Relativamente ao ensaio com trigo, o número de solos considerado é inferior pois, como foi referido, a alface não se desenvolveu nos solos mais ácidos. Nestes 18 tratamentos o $pH(H_2O)$ era inferior a 6,40.

A análise de regressão linear simples, efetuada com o objetivo de estabelecer a relação entre o $[Cd_{CaCl_2}]$ nos solos ácidos em estudo e o teor de Cd na alface, revelou que as duas variáveis se encontravam relacionadas de forma altamente significativa ($p \leq 0,001$), sendo o coeficiente de determinação bastante mais elevado que no caso do trigo ($n=50$; $r^2 = 0,47$, $se_y = 0,107$).

$$[Cd_{alface}] = 0,186 + 0,0321 \cdot [Cd_{CaCl_2}] \quad (4.9)$$

em que $[Cd_{\text{alface}}]$ é teor de Cd na parte aérea da alface, expresso em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na MS, e $[Cd_{\text{CaCl}_2}]$ está expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

A conversão dos teores de Cd_{alface} e Cd_{CaCl_2} para a forma logarítmica (de base 10) melhorou ligeiramente essa relação ($n=50$; $r^2 = 0,53$, $se_y = 0,115$):

$$\log[Cd_{\text{alface}}] = -0,885 + 0,617 \cdot \log[Cd_{\text{CaCl}_2}] \quad (4.10)$$

A mesma análise realizada para o caso do $[Cd_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ nos solos ácidos em estudo e o teor de Cd na alface, revelou que as variáveis se encontravam também relacionadas de forma altamente significativa ($p \leq 0,001$). O coeficiente de determinação da função estabelecida era também mais elevado que no caso do trigo, embora ligeiramente inferior ao do obtido no caso do CaCl_2 ($n=50$; $r^2 = 0,41$, $se_y = 0,113$):

$$[Cd_{\text{alface}}] = 0,212 + 0,0259 \cdot [Cd_{\text{NH}_4\text{NO}_3}] \quad (4.11)$$

em que $[Cd_{\text{alface}}]$ está expresso em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na MS e $[Cd_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ está expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Tal como se observou com o Cd_{CaCl_2} a conversão dos teores de Cd_{alface} e $Cd_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ para a forma logarítmica também melhorou ligeiramente o coeficiente de determinação da função estabelecida ($n=50$; $r^2 = 0,46^{***}$, $se_y = 0,160$):

$$\log[Cd_{\text{alface}}] = -0,749 + 0,415 \cdot \log[Cd_{\text{NH}_4\text{NO}_3}] \quad (4.12)$$

A inclusão do pH do solo na função como variável independente, a par do Cd_{CaCl_2} , permitiu melhorar a relação, sendo o coeficiente de determinação superior quando estabelecida na forma $\log Cd$ e com o $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$. Os coeficientes de determinação foram mais de três vezes superiores aos correspondentes valores para o trigo (Tabela 4.13).

Tabela 4.13 – Relação entre o $[Cd_{\text{alface}}]$ e o $[Cd_{\text{CaCl}_2}]$, associado ao pH do solo ($n=50$)

| Equação de regressão | r^2 | Nível de significância | se_y | Eq. |
|---|-------|------------------------|--------|--------|
| $\log[Cd_{\text{alface}}] = -2,56 + 0,274 \cdot \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) + 0,824 \cdot \log[Cd_{\text{CaCl}_2}]$ | 0,68 | *** | 0,123 | (4.13) |
| $\log[Cd_{\text{alface}}] = -2,44 + 0,274 \cdot \text{pH}(\text{CaCl}_2) + 0,827 \cdot \log[Cd_{\text{CaCl}_2}]$ | 0,71 | *** | 0,117 | (4.14) |

$[Cd_{\text{alface}}]$ expresso em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na MS e $[Cd_{\text{CaCl}_2}]$ expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Relativamente ao NH_4NO_3 1 M, a inclusão do pH do solo na função, como variável independente, permitiu igualmente melhorar a relação com o teor de Cd na alface, sendo também melhor quando estabelecida com o $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ (Tabela 4.14).

Tabela 4.14 – Relação entre o $[Cd_{\text{alface}}]$ e o $[Cd_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$, associado ao do pH do solo ($n=50$)

| Equação de regressão | r^2 | Nível de significância | se_y | Eq. |
|--|-------|------------------------|--------|--------|
| $\log[Cd_{\text{alface}}] = -1,92 + 0,199 \cdot \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) + 0,510 \cdot \log[Cd_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ | 0,54 | *** | 0,148 | (4.15) |
| $\log[Cd_{\text{alface}}] = -2,05 + 0,235 \cdot \text{pH}(\text{CaCl}_2) + 0,539 \cdot \log[Cd_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ | 0,59 | *** | 0,139 | (4.16) |

$[Cd_{\text{alface}}]$ expresso em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na MS e $[Cd_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Assim, de forma resumida e nas condições experimentais descritas:

- O conjunto de solos ensaiados, embora representativo dos solos não contaminados com Cd existentes no nosso País, apresentou um intervalo de variação do teor de Cd extraível que se desejava que fosse mais alargado para estudos deste tipo. Embora no conjunto de solos ensaiados existissem solos com $[Cd_{AR}]$ até 10 vezes superior ao habitual em Portugal, a reação alcalina desses solos fez com que o respetivo teor de Cd disponível fosse muito baixo;
- Para o intervalo de variação de teores de Cd encontrado ($<1,5 - 12,5 \mu g \cdot kg^{-1} Cd_{CaCl_2}$ e $<0,8 - 20,6 \mu g \cdot kg^{-1} Cd_{NH_4NO_3}$):
 - O $[Cd_{CaCl_2}]$ e o $[Cd_{NH_4NO_3}]$ não se revelaram como bons indicadores do teor de Cd na parte aérea do trigo, nem da alface, nos solos neutros e alcalinos (acima de $pH(CaCl_2) > 5,9$), correspondente a um $pH(H_2O) > 6,3$). Nestes solos, o valor daqueles parâmetros desce abaixo do LQ dos respetivos métodos, sem que o mesmo aconteça nas plantas ensaiadas. Estas, ao absorverem a água do solo acabam por absorver também, passivamente, o Cd existente em solução;
 - Nos solos de reação ácida, observaram-se relações altamente significativas ($p \leq 0,001$) entre o Cd_{CaCl_2} , ou o $Cd_{NH_4NO_3}$, e o teor do elemento existente nas duas culturas ensaiadas. No entanto, os dois extratantes revelaram-se como indicadores fracos do teor de Cd na parte aérea do trigo, ao afilamento, mesmo com a inclusão do pH como variável independente na função estabelecida ($r^2 = 0,31$ e $r^2 = 0,33$, para o $CaCl_2$ e o NH_4NO_3 , respetivamente);
 - Já para a alface, e ainda relativamente aos solos ácidos, o $Cd_{NH_4NO_3}$, mas especialmente o Cd_{CaCl_2} , revelaram-se melhores indicadores: $r^2=0,46$ e $r^2=0,53$, respetivamente, para as funções estabelecidas considerando as variáveis na forma logarítmica;
 - As melhores relações foram obtidas para a alface e com a inclusão do $pH(CaCl_2)$ como variável independente na função estabelecida: $r^2=0,59$ e $r^2=0,71$, respetivamente para o $Cd_{NH_4NO_3}$ e o Cd_{CaCl_2} , na forma logarítmica.

4.4. Levantamento do teor de Cd extraível nos solos agrícolas e florestais da rede europeia de 16×16 km localizados em Portugal Continental

4.4.1. Método de análise selecionado para a avaliação do teor de Cd no solo disponível para as plantas

Relativamente ao método de análise utilizado para avaliação do teor de Cd do solo disponível para as plantas, optou-se pela utilização do $CaCl_2$ 0,01 M, como extratante, principalmente pelas razões seguintes:

- Comparativamente ao NH_4NO_3 1 M, revelou-se como melhor indicador do teor de Cd disponível, na medida em que levou a coeficientes de determinação mais elevados para o conjunto das duas culturas ensaiadas;
- É um método de utilização mais alargada que o NH_4NO_3 1 M;
- A determinação do Cd numa matriz de CaCl_2 0,01 M revela-se menos agressiva para o equipamento laboratorial que numa matriz de NH_4NO_3 1 M, devido ao elevado teor em sais ($80 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) desta solução extratante.

4.4.2. Alguns elementos comparativos sobre as metodologias adotadas na amostragem dos solos agrícolas e florestais

No capítulo relativo a materiais e métodos foi apresentada informação sobre as metodologias de amostragem dos dois grupos de solos (agrícolas e florestais) considerados nesta segunda parte do trabalho experimental.

Na Tabela 4.15 referem-se os principais pontos a considerar na comparação dessas metodologias.

Como se pode verificar, há uma série de pontos em comum na amostragem dos dois grupos de solos: foram ambos colhidos em todo o território continental português de uma forma sistemática numa rede de malha 16 x 16 km; a escala de amostragem é similar; a georeferenciação é do mesmo tipo; a amostragem foi realizada por camada de solo; o número de subamostras é aproximado para cada amostra compósita; foi utilizado o mesmo método de análise para determinação dos teores pseudototal e disponível de Cd no solo.

Os dois grupos de solos distinguem-se quanto ao tipo de ocupação cultural, diferem sete anos na época em que foram colhidas as amostras, no modo de colheita das subamostras e na espessura da camada amostrada. Os solos florestais são acompanhados por muito mais informação pedológica. O LQ mais elevado para o $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ nos solos florestais indicia dificuldades de comparação dos valores deste parâmetro entre os dois grupos de solo.

Dadas as diferenças mencionadas, principalmente na ocupação do solo e na espessura da camada superficial analisada, os dois grupos de solos serão estudados em separado. No entanto, dadas as características da amostragem realizada (sistemática e abrangente dos solos nacionais) consideramos que os dados obtidos podem constituir uma base válida para o estabelecimento de valores de referência para o Cd dos solos de Portugal Continental. Os solos florestais refletirão melhor os teores naturais de Cd e de outros elementos vestigiais, resultantes do material originário e dos processos geológicos e pedológicos que estiveram na origem de cada solo amostrado. Já os solos agrícolas, evidenciarão, para além disso, a maior ou menor influência desta atividade humana.

Tabela 4.15 – Sumário da informação disponível sobre a amostragem dos dois grupos de solos considerados

| | Solos agrícolas | Solos florestais |
|---|---|---|
| Projeto de investigação | PIDDAC 906/99 | BioSoil |
| Período de colheita das amostras | 1999-2001 | 2006-2007 |
| Procedimento usado na seleção dos locais | Amostragem sistemática numa rede de 16 × 16 km | Amostragem sistemática numa rede de 16 × 16 km |
| Unidade de amostragem | Área homogênea da parcela agrícola com cerca de 50 m ² | Estação florestal (cerca de 600 a 1250 m ²) |
| Georeferenciação dos locais | Coordenadas geográficas em graus, minutos sexagesimais e segundos sexagesimais; Datum WGS84 | Coordenadas geográficas em graus, minutos sexagesimais e segundos sexagesimais; Datum WGS84 |
| Estratégia de amostragem | Por camadas: 0-20; 20-40 cm | Horizonte orgânico e por camadas no solo mineral: 0-10; 10-20; 20-40 e 40-80 cm |
| Camada analisada quanto ao Cd disponível | 0-20 cm | 0-10 cm |
| N.º subamostras por amostra compósita | 16 | 14 |
| Modo de colheita das subamostras | Ao longo de um percurso em zig-zag | Colhidas em 5 covas abertas nos 4 pontos cardeais |
| Informação específica do local | Ocupação cultural do solo | Ocupação cultural do solo; Altitude; Litologia; Tipo de húmus; Descrição do perfil do solo; Classificação do solo (WRB) |
| Método de análise do teor de Cd pseudototal no solo | Água-régia (ISO 11466:1995 / GFAAS LQ = 0,011 mg·kg ⁻¹ | Água-régia (ISO 11466:1995) / GFAAS (ISO 11047:1998) LQ = 0,167 mg·kg ⁻¹ |
| Método de análise do Cd disponível no solo | CaCl ₂ 0,01 M / GFAAS LQ = 1,5 µg·kg ⁻¹ | CaCl ₂ 0,01 M / GFAAS LQ = 1,5 µg·kg ⁻¹ |

4.4.3. Dados analíticos referentes aos solos agrícolas e florestais

4.4.3.1. Parâmetros básicos

Nas Tabelas A.VII.1 e A.VII.2 do Anexo VII apresentam-se as características físico-químicas da camada superficial dos solos agrícolas e florestais considerados no presente trabalho. Uma análise sumária dessas características é apresentada nas Tabelas 4.16 e 4.17.

O grupo de solos agrícolas apresenta um intervalo de variação dos vários parâmetros analisados bastante alargado, nomeadamente:

- Teor de argila variando entre 1,1 e 54 %, com uma mediana de 10,5 %;

- Reação do solo variando de muito ácida a pouco alcalina, com 73 % das amostras apresentando reação ácida ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ inferior a 6,5);
- Teores de M.O. variando do muito baixo ao muito alto ($5,5 - 97 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$), com um predomínio de teores baixos a médios (80 % das amostras com M.O. $< 30 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$);
- CTC potencial variando de muito baixa a alta, com predominância de valores baixos a médios;

Tabela 4.16 – Sumário das características físico-químicas da camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas amostrados em Portugal Continental ($n = 109$)

| Parâmetro | $n < \text{LQ}$ | Int. var. | P10 | P25 | P50 | Média | P75 | P90 | P95 | c.v. (%) |
|--|-----------------|----------------|---------|---------|---------|-------|---------|------|------|----------|
| E.G. (% massa) | | 0 - 43 | 4 | 10 | 16 | 17 | 23 | 31 | 37 | 58 |
| Areia grossa (%) | | 0,6 - 87,4 | 10 | 20 | 30 | 32 | 45 | 56 | 60 | 53 |
| Areia fina (%) | | 5,7 - 68,8 | 24 | 28 | 35 | 36 | 41 | 54 | 60 | 33 |
| Limo (%) | | 1,6 - 48,4 | 8 | 11 | 15 | 17 | 23 | 32 | 35 | 55 |
| Argila (%) | | 1,1 - 54,9 | 3,6 | 6,7 | 10,5 | 14,1 | 18,3 | 32,1 | 36,6 | 79 |
| $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) (1:2,5)$ | | 4,40 - 8,50 | 4,98 | 5,30 | 5,80 | 6,08 | 6,70 | 8,10 | 8,26 | 18 |
| $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) (1:5)$ | | 4,44 - 8,44 | 5,04 | 5,36 | 5,81 | 6,12 | 6,73 | 8,09 | 8,28 | 18 |
| $\text{pH}(\text{CaCl}_2) (1:5)$ | | 3,82 - 7,71 | 4,22 | 4,50 | 4,93 | 5,33 | 5,98 | 7,39 | 7,51 | 21 |
| Carbonatos ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 97 | $<5 - 430$ | <5 | <5 | <5 | 13 | <5 | 10 | 75 | 419 |
| M.O. ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | $5,5 - 97$ | 8,9 | 12 | 16 | 22 | 25 | 43 | 56 | 76 |
| Ca troca ($\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1}$) | 6 | $<0,6 - 26,7$ | 0,8 | 1,7 | 3,1 | 5,2 | 6,4 | 14,3 | 17,6 | 106 |
| Mg troca ($\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1}$) | 4 | $<0,13 - 11,6$ | 0,3 | 0,5 | 1,1 | 1,5 | 1,8 | 2,7 | 4,6 | 111 |
| K troca ($\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1}$) | 43 | $<0,22 - 2,05$ | $<0,22$ | $<0,22$ | 0,26 | 0,36 | 0,39 | 0,56 | 0,89 | 70 |
| Na troca ($\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1}$) | 80 | $<0,14 - 5,50$ | $<0,14$ | $<0,14$ | $<0,14$ | 0,23 | $<0,14$ | 0,25 | 0,42 | 230 |
| SCT ($\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1}$) | | 0,44 - 30,2 | 1,3 | 2,9 | 4,8 | 7,2 | 9,4 | 17,9 | 21,0 | 92 |
| $\text{AP}_{(7,0)} (\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1})$ | | 0 - 11,4 | 0,0 | 1,6 | 2,9 | 3,0 | 4,1 | 5,6 | 7,3 | 74 |
| $\text{CTCp}_{(7,0)} (\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1})$ | | 2,76 - 31,8 | 4,6 | 6,6 | 8,8 | 10,2 | 12,0 | 18,1 | 21,5 | 56 |
| V (%) | | 5 - 100 | 26 | 42 | 61 | 61 | 82 | 100 | 100 | 43 |

O grupo de solos florestais apresenta, igualmente, um intervalo de variação dos vários parâmetros analisados bastante alargado, mas com algumas diferenças relativamente aos solos agrícolas:

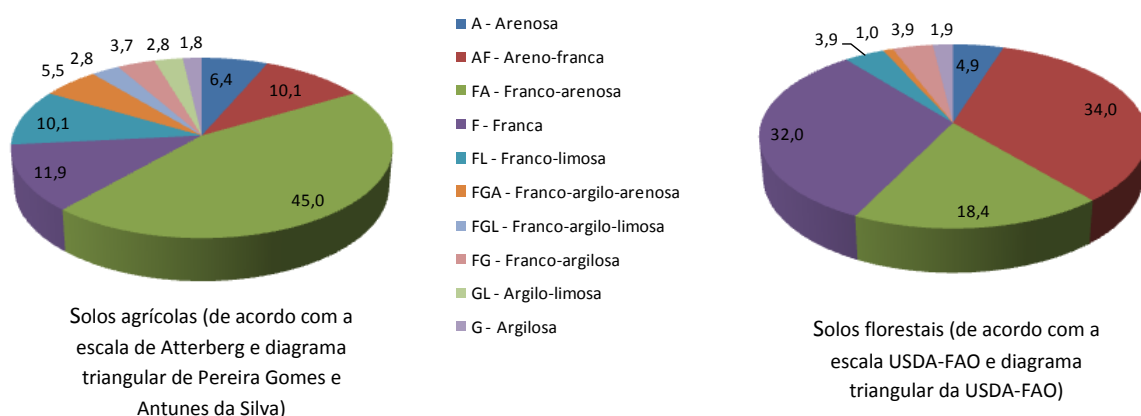
- Teor de argila variando entre 1,1 e 47 %, com uma mediana igual à dos solos agrícolas (10,5 %);
- Reação do solo variando entre muito ácida a pouco alcalina, com uma proporção ainda mais elevada de solos ácidos que o grupo de solos agrícolas ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 6,5$ em mais de 95 % das amostras);
- Teores de M.O. variando do baixo ao muito alto ($6,1 - 19 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$), com um predomínio de teores altos a muito altos (72 % das amostras com M.O. $> 30 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$);

Tabela 4.17 – Sumário das características físico-químicas da camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais amostrados em Portugal Continental ($n = 103$)

| Parâmetro | $n < LQ$ | Int. var. | P10 | P25 | P50 | Média | P75 | P90 | P95 | C.V. (%) |
|---|----------|---------------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|----------|
| E.G. (% volume) | | 0 - 65,5 | 7 | 14 | 25 | 24 | 35 | 41 | 46 | 55 |
| Dap da tf ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) | | 573 - 1581 | 705 | 867 | 1145 | 1090 | 1295 | 1422 | 1467 | 24 |
| Areia (%) | | 18,3 - 96,7 | 32,8 | 43,4 | 63,0 | 59,3 | 76,2 | 83,1 | 85,8 | 33 |
| Limo (%) | | 2,6 - 62,1 | 12,1 | 16,5 | 24,7 | 28,5 | 41,9 | 46,8 | 50,7 | 50 |
| Argila (%) | | 0,7 - 47,3 | 4,6 | 6,4 | 10,5 | 12,1 | 14,8 | 23,4 | 27,9 | 68 |
| pH(H_2O) (1:5) | | 3,90 - 8,00 | 4,61 | 4,95 | 5,55 | 5,46 | 5,80 | 6,10 | 6,34 | 13 |
| pH(CaCl_2) (1:5) | | 3,35 - 7,30 | 4,00 | 4,13 | 4,65 | 4,67 | 5,08 | 5,35 | 5,69 | 15 |
| Carbonatos ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 100 | <5 - 460 | <5 | <5 | <5 | 7,2 | <5 | <5 | <5 | 711 |
| M.O. ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) | | 6,1 - 19 | 21 | 27 | 47 | 55 | 63 | 112 | 140 | 72 |
| Ca troca ($\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$) | 11 | <0,12 - 27,97 | 0,12 | 0,63 | 1,77 | 2,59 | 2,92 | 4,04 | 6,19 | 168 |
| Mg troca ($\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$) | 13 | <0,15 - 4,95 | 0,15 | 0,36 | 0,69 | 1,00 | 1,33 | 2,25 | 2,60 | 95 |
| K troca ($\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$) | 27 | <0,10 - 2,50 | 0,10 | 0,10 | 0,20 | 0,34 | 0,47 | 0,77 | 0,83 | 100 |
| Na troca ($\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$) | 86 | <0,12 - 0,48 | <0,12 | <0,12 | 0,16 | 0,21 | 0,19 | 0,43 | 0,45 | 61 |
| SCT ($\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$) | | 0,49 - 30,75 | 0,60 | 1,25 | 2,87 | 4,06 | 4,88 | 6,95 | 10,88 | 122 |
| Al troca ($\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$) | 37,0 | <0,10 - 5,71 | <0,10 | <0,10 | 0,19 | 0,77 | 1,24 | 1,97 | 2,86 | 140 |
| AT ($\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$) | 74 | <1,7 - 6,10 | <1,70 | <1,70 | <1,70 | 2,03 | 1,83 | 2,68 | 3,47 | 40 |

Os resultados da análise granulométrica são apresentados graficamente na Figuras 4.8, para os dois grupos de solos.

A comparação da distribuição dos solos agrícolas e florestais por classes de textura deve ser feita com cuidado, tendo em conta a diferença na definição do limite entre a fração limo e a areia. No entanto, como se referiu anteriormente, a utilização em simultâneo da escala de Atterberg e do diagrama triangular de Pereira Gomes e Antunes da Silva (como acontece nos solos agrícolas) torna comparáveis os resultados deste grupo com os dos solos florestais, obtidos com a escala da USDA-FAO e o respetivo diagrama triangular.

**Figura 4.8** – Distribuição dos solos agrícolas e florestais por classes de textura

Da análise da Figura 4.8 observa-se uma predominância das texturas mais grosseiras nos dois grupos de solos (arenosa, areno-franca e franco-arenosa, representando 61,5 e 57,3 %, respetivamente nos solos agrícolas e florestais), seguida das texturas médias (franca, franco-limosa e franco-argilo-arenosa, representando 27,5 e 36,9 %, respetivamente nos solos agrícolas e florestais) e uma baixa proporção de solos de textura fina (franco-argilo-limosa, franco-argilosa, argilo-limosa e argilosa, representando 11,0 e 5,8 %, respetivamente nos solos agrícolas e florestais).

Os solos com ocupação florestal amostrados refletem a diversidade pedológica de Portugal Continental, distribuindo-se maioritariamente (84 %) por quatro agrupamentos principais de solos: Regossolos (31 %, um pouco por todo o país), Cambissolos (30 %, com maior incidência a sul), Umbrissolos (17 %, no centro e norte, mais para o litoral) e Leptossolos (7 %, no sul junto à fronteira espanhola) (Figuras 4.9 e 4.10). Os três primeiros agrupamentos correspondem a solos relativamente jovens ou com pouco, ou nenhum, desenvolvimento do perfil. Já os Leptossolos são solos delgados ou com pedregosidade muito elevada (IUSS-Working-Group, 2006).

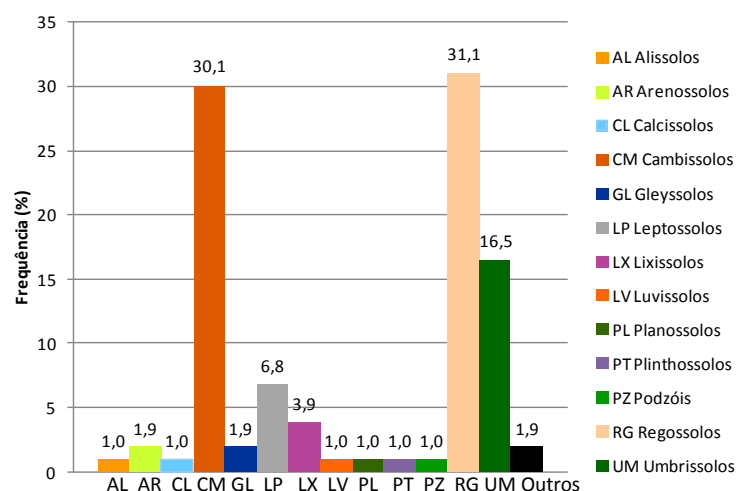


Figura 4.9 – Distribuição dos solos com ocupação florestal por agrupamento principal de solo, de acordo com o referencial WRB

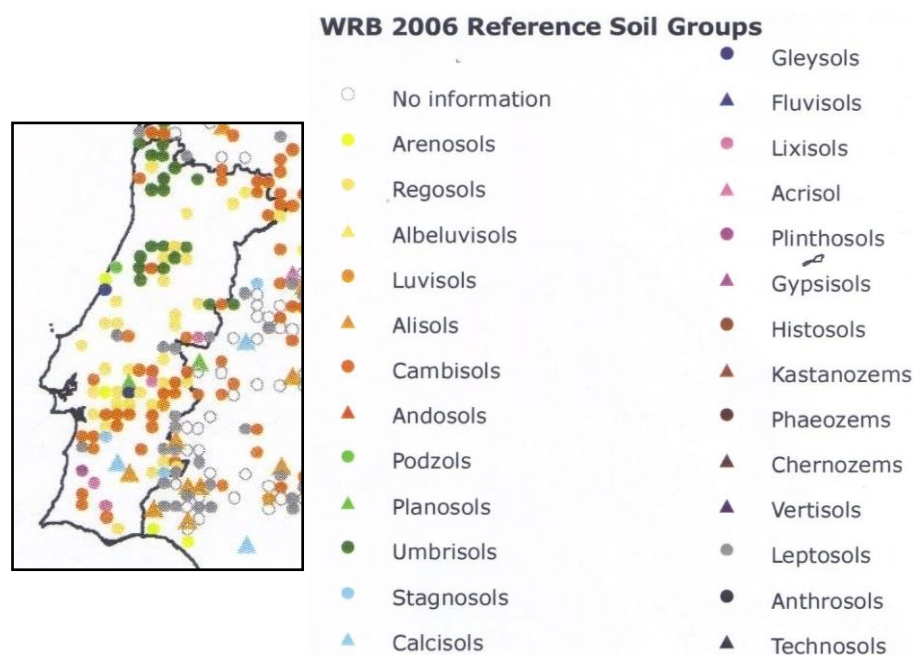


Figura 4.10 – Distribuição geográfica dos solos florestais amostrados em Portugal continental, por agrupamento principal de solos, de acordo com o referencial WRB (adaptado de De Vos & Cools, 2011)

4.4.3.2. Cd disponível e teor pseudototal de alguns elementos vestigiais

Nas Tabelas A.VII.3 e A.VII.4 do Anexo VII apresentam-se os teores de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$, bem como dos vários elementos vestigiais extraídos com água-régia nos dois grupos de solos amostrados.

Nas Tabelas 4.18 e 4.19 apresentam-se os valores de alguns elementos da estatística descritiva destes parâmetros, bem como os valores de fundo e os valores de referência propostos no mapeamento geoquímico dos solos de Portugal (Ferreira, 2004; Inácio *et al.*, 2008). Para cada elemento o valor de fundo (ou *background*) escolhido por estes autores foi o valor da mediana observada na fração <2mm de 165 amostras da camada superficial de solos considerados como representativos de solos “naturais” de Portugal (colhidos evitando locais afetados por poluição, mesmo a difusa e, portanto, sem amostrar solos aráveis). O valor de referência (ou *baseline value*) para um dado elemento correspondia ao P95 observado naquele grupo de solos e pretendia representar a concentração máxima do elemento num solo não contaminado de Portugal continental.

Tabela 4.18 – Sumário dos teores de Cd disponível ($\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$) e dos teores pseudototais de Cd, Cu, Ni e Zn (água-régia) na camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas amostrados em Portugal Continental ($n = 109$)

| Parâmetro | $n < \text{LQ}$ | Intervalo | | | | | | | | | | Cauda | Kurtosis | Valor de | Valor de |
|--|-----------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|-------|----------|--------------------------|-------------------------------|
| | | de variação | P10 | P25 | P50 | Média | P75 | P90 | P95 | cv (%) | | | | fundo (P50) ¹ | referência (P95) ² |
| $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2} (\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 27 | <1,5 - 28,4 | <1,5 | 1,5 | 4,6 | 5,3 | 7,0 | 9,6 | 12,8 | 86 | 2,6 | 9,9 | - | - | - |
| $\text{Cd}_{\text{AR}} (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 1 | <0,011-0,225 | 0,017 | 0,027 | 0,036 | 0,052 | 0,070 | 0,110 | 0,134 | 78 | 1,9 | 4,4 | n.p. | n.p. | n.p. |
| $\text{Cu}_{\text{AR}} (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 4 | <1,8 - 162 | 3,3 | 9,4 | 21 | 27 | 30 | 62 | 73 | 99 | 2,4 | 8,0 | 16 | 46 | 46 |
| $\text{Ni}_{\text{AR}} (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 6 | <1,9 - 1831 | 3,7 | 7,2 | 19 | 37 | 30 | 40 | 49 | 465 | 10,3 | 107 | 14 | 52 | 52 |
| $\text{Zn}_{\text{AR}} (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 0 | 4,3 - 132 | 11 | 24 | 47 | 49 | 68 | 90 | 99 | 59 | 0,52 | -0,27 | 45 | 107 | 107 |

¹ - mediana observada por Ferreira (2004) na fração <2 mm de 165 amostras da camada superficial de solos considerados como representativos de solos “naturais” de Portugal; ² – percentil 95 observado por Ferreira (2004) no conjunto de solos atrás referido; n.p. – valores não propostos por Ferreira (2004), pelo facto de um elevado n.º de amostras ter teores de Cd_{AR} inferiores ao LD do método usado

Tabela 4.19 – Sumário dos teores de Cd disponível ($\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$) e dos teores pseudototais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais amostrados em Portugal Continental ($n = 103$)

| Parâmetro | $n < \text{LQ}$ | Intervalo | | | | | | | | | | Cauda | Kurtosis | Valor de | Valor de |
|--|-----------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|------|-------|----------|--------------------------|-------------------------------|
| | | de variação | P10 | P25 | P50 | Média | P75 | P90 | P95 | cv (%) | | | | fundo (P50) ¹ | referência (P95) ² |
| $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2} (\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 11 | <1,5 - 10,9 | <1,5 | 2,6 | 4,0 | 4,3 | 5,3 | 7,4 | 9,6 | 53 | 1,1 | 0,74 | - | - | - |
| $\text{Cd}_{\text{AR}} (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 100 | <0,167-0,182 | <0,167 | <0,167 | <0,167 | <0,167 | <0,167 | <0,167 | 0,176 | - | - | - | n.p. | n.p. | n.p. |
| $\text{Cr}_{\text{AR}} (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 4 | <1,0 - 204 | 2,0 | 4,0 | 12 | 18 | 23 | 34 | 57 | 140 | 4,7 | 30,7 | 21 | 80 | 80 |
| $\text{Cu}_{\text{AR}} (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 26 | <2,5 - 49 | <2,5 | <2,5 | 8,0 | 12 | 18 | 26 | 28 | 88 | 1,4 | 1,8 | 16 | 46 | 46 |
| $\text{Ni}_{\text{AR}} (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 11 | <1,0 - 117 | <1,0 | 2,0 | 7,0 | 14 | 22 | 31 | 42 | 119 | 2,7 | 12,5 | 14 | 52 | 52 |
| $\text{Pb}_{\text{AR}} (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 4 | <4,0 - 83 | 5,1 | 9,2 | 14 | 16 | 21 | 30 | 36 | 69 | 2,4 | 10,4 | 15 | 45 | 45 |
| $\text{Zn}_{\text{AR}} (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 9 | <5,0 - 97 | 6,0 | 13 | 37 | 37 | 59 | 68 | 77 | 67 | 0,30 | -1,1 | 45 | 107 | 107 |

¹ - mediana observada por Ferreira (2004) na fração <2mm de 165 amostras da camada superficial de solos considerados como representativos de solos “naturais” de Portugal; ² – percentil 95 observado por Ferreira (2004) no conjunto de solos atrás referido. n.p. – valores não propostos por Ferreira (2004), pelo facto de um elevado n.º de amostras ter teores de Cd_{AR} inferiores ao LD do método usado

Os teores de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ variaram entre $<1,5$ e $28,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ nos solos agrícolas, observando-se um intervalo de variação mais estreito no caso dos solos florestais ($<1,5 - 10,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Em 25 % dos solos agrícolas, o teor deste elemento estava abaixo do LQ, ao passo que nos solos florestais o mesmo se verificou em apenas 11 % das amostras. Tal ficará a dever-se ao facto de haver nestes uma menor proporção de solos neutros a alcalinos relativamente aos solos agrícolas: apenas 5 % dos solos florestais apresentavam um valor de $\text{pH}(\text{CaCl}_2) \geq 5,90$, comparativamente a 28 % no caso dos solos agrícolas e, como se observou anteriormente, para valores de $\text{pH}(\text{CaCl}_2) \geq 5,90$ o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ desce geralmente abaixo do LQ.

O teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ observado nos dois grupos de solos foi bastante inferior ao observado por Rodrigues *et al.* (2010b) na camada 0-15 cm de um conjunto de 136 solos agrícolas do nosso País (1 a $440 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com mediana de $31 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), refletindo o facto de neste grupo existirem amostras com contaminação de origem mineira e industrial.

Comparando com o levantamento efetuado a 180 solos agrícolas franceses (2/3 dos quais nunca tinham recebido lamas de depuração), o intervalo de variação dos valores de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ nos solos agrícolas portugueses é mais estreito (<1 a $55 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ em França), sendo também menor o valor correspondente ao P90 ($9,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ em Portugal e $12,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ em França) (Baize *et al.*, 2005, cit. ADEME & APCA, 2005 p.109). No entanto, o valor da mediana nos solos franceses foi apenas de $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, sendo igual a $4,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd no nosso país. Tal será devido ao facto de haver uma grande proporção de solos agrícolas franceses cuja camada superficial tem reação neutra a alcalina mercê de uma maior frequência de aplicação de corretivos alcalinizantes (GisSol, 2011).

Os valores observados no nosso país são inferiores aos obtidos por Krishnamurti *et al.* (2000) em 11 solos agrícolas não contaminados do Sul da Austrália: $10,0-45,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma média de $23,7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$.

A cauda, medida da assimetria da probabilidade de distribuição, é positiva para o $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ nos solos agrícolas e florestais, à semelhança dos outros elementos vestigiais amostrados, como é frequentemente observado nos parâmetros do solo, indicando que a maioria dos dados se apresenta na parte esquerda do gráfico de distribuição.

A kurtosis (medida do achatamento da distribuição) indica se a variância dos dados é resultante de desvios extremos e pouco frequentes ou se é principalmente resultante de desvios modestos, mas frequentes. Para o $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ nos solos agrícolas observa-se um valor de kurtosis bastante mais elevado do que nos solos florestais, indiciando a presença de possíveis valores estatisticamente anómalos.

Comparando os resultados por nós obtidos com os valores de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ indicados por Meers *et al.* (2007a), para 11 solos não contaminados da Bélgica (cf. Tabela 2.9 p.68), observa-se que nos solos de reação alcalina o teor de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ é igualmente baixo, enquanto nos solos de reação ácida os valores de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ apresentados por aqueles autores são bastante superiores.

A razão $[Cd_{CaCl_2}] / [Cd_{AR}]$ no grupo de solos agrícolas variou entre 0,7 e 47,5 %, intervalo mais lato que o observado para as macroamostras usadas nos ensaios em vaso, aproximando-se do intervalo 0,21 – 51 %, observado por Rodrigues *et al.* (2010b) no nosso País. Na Figura 4.11 e na Tabela 4.20 evidencia-se o acréscimo da fração móvel do Cd com o aumento da acidez, embora variando sempre dentro de intervalos latos.

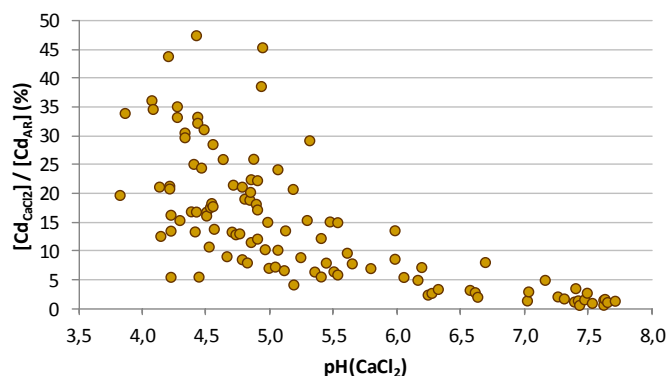


Figura 4.11 – Variação da proporção entre o teor de Cd disponível relativamente à fração pseudototal na camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas, em função do pH do solo ($n = 109$)

Tabela 4.20 – Variação da proporção entre o teor de Cd disponível relativamente à fração pseudototal na camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas, por classes de acidez do solo expressas em $pH(CaCl_2)$ e $pH(H_2O)$ ($n = 109$)

| | $[Cd_{CaCl_2}] / [Cd_{AR}]$ em cada classe de $pH(CaCl_2)^{\#}$ (%) | | | | | | |
|-------------------------|---|---------|---------|---------|---------|---------|------|
| Classes de $pH(CaCl_2)$ | < 4,0 | 4,0-4,5 | 4,5-5,0 | 5,0-5,5 | 5,5-6,0 | 6,0-6,5 | >6,5 |
| n | 2 | 25 | 32 | 15 | 8 | 6 | 21 |
| Intervalo de variação | 20-34 | 6-48 | 7-45 | 4-29 | 6-15 | 2-7 | 1-8 |
| Média | 27 | 25 | 18 | 13 | 9 | 4 | 2 |
| Mediana | - | 25 | 17 | 10 | 8 | 4 | 2 |

| | $[Cd_{CaCl_2}] / [Cd_{AR}]$ em cada classe de $pH(H_2O)$ (%) | | | | |
|-------------------------------|--|---------|---------|---------|---------|
| Classes de $pH(H_2O)$ (1:2,5) | $\leq 4,5$ | 4,6-5,5 | 5,6-6,5 | 6,6-7,5 | 7,6-8,5 |
| n | 3 | 38 | 39 | 14 | 15 |
| Intervalo de variação | 6-21 | 6-48 | 4-29 | 2-14 | 1-5 |
| Média | 16 | 23 | 15 | 5 | 2 |
| Mediana | 20 | 20 | 14 | 3 | 1 |

Nota: $^{\#}$ Intervalo fechado à esquerda e aberto à direita, exceto na penúltima classe de $pH(CaCl_2)$ ([6,0-6,5])

A recomendação, no âmbito da estratégia australiana para a minimização do Cd, da calagem dos solos agrícolas com $pH(CaCl_2) < 4,8$ (ou $pH(H_2O) < 5,5$) para níveis de $pH(CaCl_2)$ entre 5,5-6,0 (ou $pH(H_2O)$ entre 6,2-6,7) (Warne *et al.*, 2007) parece revelar-se adequada também no conjunto de solos agrícolas do nosso estudo para reduzir a proporção da fração disponível de Cd relativamente à pseudototal.

Na Figura 4.12, apresenta-se a distribuição por três classes de valor de $[Cd_{CaCl_2}]$ nos solos agrícolas e florestais, de acordo com a classificação proposta por McLaughlin *et al.* (2000). A maioria dos solos florestais apresenta teores considerados baixos de Cd_{CaCl_2} , havendo, comparativamente, uma maior proporção de solos agrícolas com teores médios. O teor de $[Cd_{CaCl_2}]$ só foi classificado como alto em três solos agrícolas.

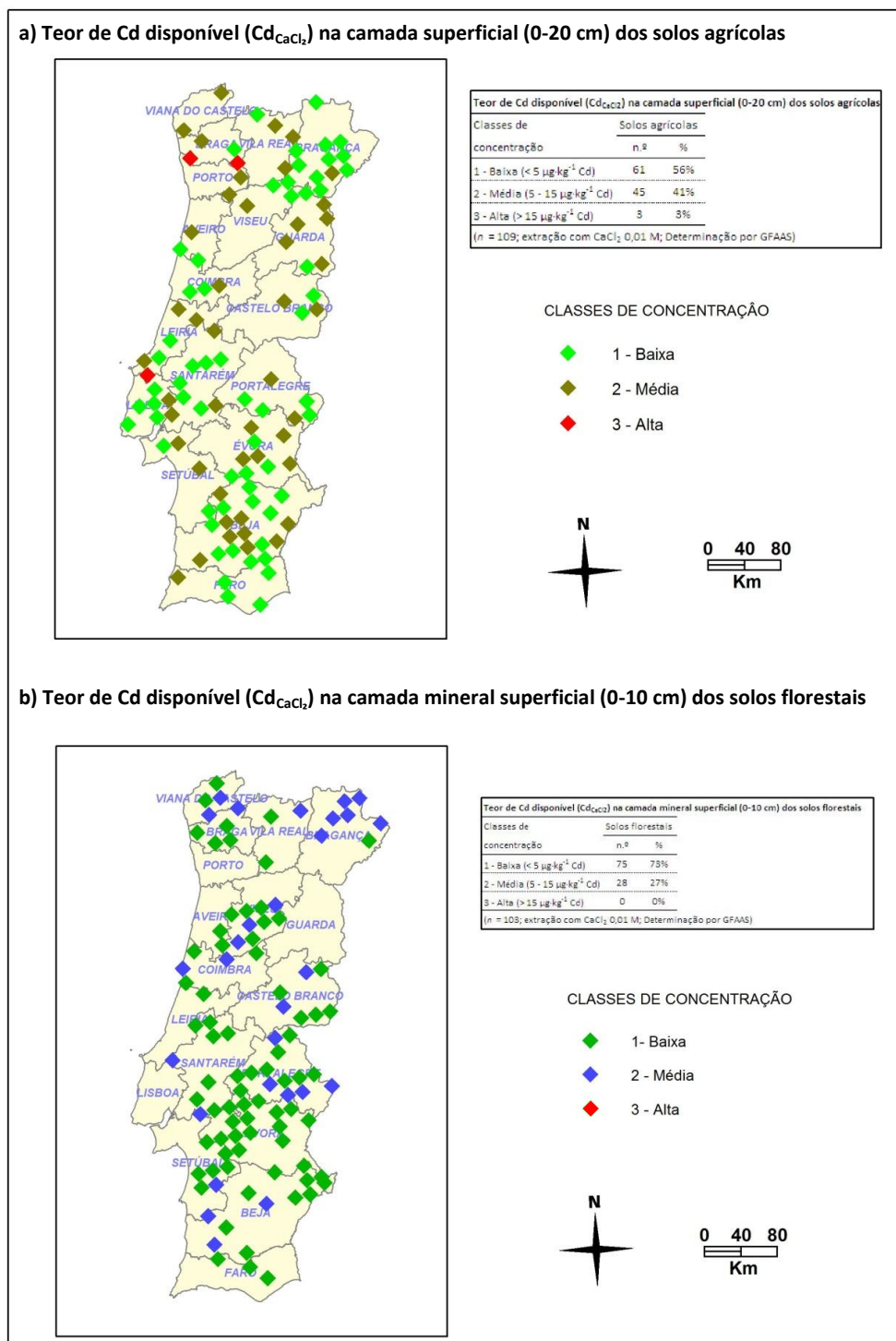


Figura 4.12 – Distribuição dos solos agrícolas e florestais amostrados por classes de concentração de Cd_{CaCl_2}

Relativamente ao $[Cd_{AR}]$, no mapeamento geoquímico dos solos de Portugal (Ferreira, 2004), a elevada proporção (32 %) de amostras com teores deste elemento abaixo do LD do método utilizado ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) fez com que aquela autora indicasse os valores da mediana e do percentil 95 ($0,2$ e $0,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respetivamente), mas não avançasse com propostas de valores de referência para aquele elemento. Nas suas conclusões propõe que sejam avaliados métodos alternativos para a análise química do Cd, que permitam a quantificação deste parâmetro numa maior proporção de amostras.

Também no levantamento europeu BioSoil já referido, 86 % das 5995 amostras da camada mineral superficial dos solos florestais amostrados em toda a Europa apresentavam teores de Cd_{AR} abaixo do LQ de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ adotado para o conjunto de laboratórios participantes (Tabela 4.21). Na análise desses dados, de Vos & Cools (2011) consideram ser necessário solicitar aos laboratórios participantes que trabalhem no sentido de diminuir os seus LQ, por forma a melhorar a exatidão dos resultados.

Tabela 4.21 – Sumário dos teores pseudototais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais amostrados em toda a Europa, no âmbito do BioSoil (adaptado de De Vos & Cools, 2011)

| Parâmetro | <i>n</i> | % <i>n</i> <LQ | Intervalo de variação | Intervalo P2,5-P97,5 | P25 | P50 | Média | P75 | Cauda | Kurtosis |
|---|----------|----------------|-----------------------|----------------------|-----|-----|-------|-----|-------|----------|
| $Cd_{AR} \text{ (mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 5995 | 86 | <0,5 - 35,5 | <0,5 - 1,90 | - | - | - | - | - | - |
| $Cr_{AR} \text{ (mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 5845 | 7 | <1,0 - 1067 | 1,2 - 79 | 5,2 | 15 | 23 | 31 | 11,6 | 263 |
| $Cu_{AR} \text{ (mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 6036 | 13 | <1,0 - 982 | 0,48 - 48,0 | 2,0 | 6,0 | 11 | 14 | 20,4 | 759 |
| $Ni_{AR} \text{ (mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 5858 | 15 | <1,0 - 916 | <1,0 - 60,1 | 2,0 | 6,4 | 15 | 19 | 14,7 | 354 |
| $Pb_{AR} \text{ (mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 6032 | 7 | <2,5 - 18692 | 3,0 - 106 | 11 | 21 | 36 | 38 | 52,3 | 2844 |
| $Zn_{AR} \text{ (mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 6037 | 3 | <2,0 - 2679 | 2,8 - 166 | 13 | 31 | 47 | 64 | 18,5 | 650 |

Nos solos florestais portugueses, este problema também ocorreu, com 97 % das amostras apresentando $[Cd_{AR}] < 0,17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, LQ para o método utilizado. Já nos solos agrícolas, foi possível quantificar o $[Cd_{AR}]$, que em 90 % das amostras foi inferior a $0,110 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de 0,036 e uma média de $0,052 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Assume-se que nos solos florestais os teores sejam dessa mesma ordem de grandeza, uma vez que não existe razão aparente para que sejam mais elevados.

No âmbito do FOREGS *geochemical baseline mapping*, foi analisado o teor total de Cd em 840 amostras da camada superficial (0-25 cm) do solo, distribuídas por toda a Europa. A determinação por ICP-MS permitiu um LD³ de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Em 50 % destas amostras o valor de $[Cd_{tot}]$ foi $\leq 0,145 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e em 90 % $\leq 0,48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma média de $0,284 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Nas 19 amostras analisadas no nosso País no âmbito desse projeto, o valor de $[Cd_{tot}]$ foi inferior a 0,100

³ Os autores apenas mencionam o LD, quantificando os valores de Cd acima deste limite.

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, situando-se quase todos os resultados em valores compreendidos entre 0,030 e 0,060 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Salminen *et al.*, 2005).

Assim, os resultados obtidos no âmbito da realização do presente trabalho confirmam que Portugal continental apresenta, na generalidade dos seus solos, teores baixos de Cd_{tot} e, concomitantemente, de Cd_{AR} , inferiores ao observados em muitos outros países, como se pode verificar pela análise da Tabela 4.22. Segundo McLaughlin *et al.* (1999b) o teor total de Cd no solo varia entre 0,1 e 2,0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, em áreas não (ou pouco) contaminadas.

A nível europeu, o nosso país e a Escandinávia são as duas regiões onde os teores deste elemento são mais baixos nos solos, como se pode observar no mapa produzido para este elemento no âmbito do FOREGS⁴ (Salminen *et al.*, 2005). Mas a mediana dos valores de Cd_{AR} observados nos solos agrícolas portugueses (0,036 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) ainda é inferior às dos solos agrícolas escandinavos apresentados na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Teores de Cd_{tot} ou Cd_{AR} ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) observados na camada superficial de solos de vários países

| País [#] | Fração | n | Intervalo de Variação | P10 | Média | Me-diana | P90 | P95 | Fonte |
|-------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|------|-------|----------|------|-------|---|
| AU | Total | 156 ³ | 0,01 – 1,16 | | 0,17 | 0,11 | | | McLaughlin <i>et al.</i> , 1999b |
| CA | Total | 296 ³ | 0,1 – 8,10 | | 0,56 | 0,43 | | | Frank <i>et al.</i> (1976 cit. McLaughlin <i>et al.</i> , 1999b) |
| CH | Total | 12321 ⁴ | 0,005-102 | 0,14 | 0,49 | 0,29 | 0,78 | | Keller & Desaulles, 2001 cit BAFU, s.d. |
| CZ | AR ¹ | 2961 ³ | | | 0,3 | | | | UNEP, 2010 |
| DE | AR ^{1,2} | 1148 | <0,1 – 5,8 | | | 0,4 | | | Ross <i>et al.</i> , 2007 |
| DK | HNO ₃ 50 % | 393 | | | | 0,16 | | 0,45 | Jensen <i>et al.</i> , 1996 |
| FI | AR | 338 ³ | 0,016-0,748 | | 0,183 | 0,153 | | 0,416 | Mäkelä-Kurtto <i>et al.</i> , 2007 |
| FR | AR | 4694 ³ | | 0,14 | 0,44 | 0,34 | 0,78 | | Baize <i>et al.</i> , 2007 |
| | Total | 2200 ⁴ | <LQ – 5,5 | 0,07 | 0,30 | 0,20 | 0,62 | | GisSol, 2011 |
| JP | Total | 514 ³ | 0,021 – 3,4 | | 0,33 | 0,27 | | | Takeda <i>et al.</i> , 2004 |
| NL | AR | 100 ³ | <0,1 – 2,5 | | | 0,14 | 0,36 | 0,54 | Brus <i>et al.</i> , 2009a |
| NO | | | 0,14 – 2 | | 0,17 | | | | UNEP, 2010 |
| NZ | Total | 1649 | 0 – 2,52 | | 0,35 | | | | Taylor <i>et al.</i> , 2007 |
| SE | Total | 1720 ³ | 0,02 – 2,20 | | 0,23 | | | | Eriksson <i>et al.</i> , 1997 cit. Mäkelä-Kurtto <i>et al.</i> , 2007 |
| UK | AR | 366 ³ | 0,1 – 1,80 | | 0,39 | 0,29 | | | Ross <i>et al.</i> , 2007 |
| USA | Total | 3045 ³ | 0,01 – 2,00 | 0,05 | 0,27 | 0,20 | 0,56 | 0,78 | Holmgren <i>et al.</i> , 1993 |

[#] País: AU – Austrália; CA – Canadá; CH – Suíça; CZ – República checa; DE – Alemanha; DK – Dinamarca; FI – Finlândia; FR – França; JP – Japão; NL – Países Baixos; NO – Noruega; NZ – Nova Zelândia; SE – Suécia; UK – Reino Unido; USA – Estados Unidos da América; ¹ AR – água-régia; ² analisado teor total e convertido depois para teor extraível com água-régia; ³ Solos agrícolas; ⁴ Inclui solos urbanos e periurbanos;

⁴ http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps/Topsoil/t_icpms_cd_edit.pdf

Os baixos teores de Cd_{AR} observam-se tanto nos solos agrícolas como nos solos florestais, indiciando que, sendo baixos do ponto de vista pedogeoquímico, as práticas agrícolas não têm conduzido a contaminações difusas detetáveis neste parâmetro, a esta escala de amostragem. Sabe-se que os adubos fosfatados consumidos no nosso país têm, na generalidade, sido produzidos a partir de rochas fosfatadas com teores baixos de Cd (Calouro, comunicação pessoal). Embora o consumo destes adubos varie bastante consoante as regiões e culturas, é mais baixo que na maioria dos outros países europeus (Ribeiro & Serrão, 1996). A valorização agrícola de lamas e outros resíduos, por outro lado, também não tem conduzido nos solos agrícolas portugueses a contaminações detetáveis através deste levantamento, como são, por exemplo, contaminações com Cu e Zn.

Relativamente ao Cu, em cerca de metade dos solos agrícolas amostrados os teores de Cu_{AR} situam-se abaixo dos 20 mg kg^{-1} , valores considerados típicos de solos não contaminados. No entanto, alguns dos solos agrícolas apresentam teores relativamente elevados de Cu_{AR} , que em 15 % das amostras são superiores a 46 mg kg^{-1} , P95 encontrado no conjunto de solos portugueses amostrados por Inácio (2008). À semelhança do referido por Ferreira (2004), alguns desses valores mais altos ocorrem na região de Trás-os-Montes e Alto Douro, associados a níveis elevados ou relativamente elevados de Ni (locais 59, 60, 82) e a um maior teor destes elementos na camada de solo de 20-40 cm de profundidade, refletindo um enriquecimento geogénico. Já ao longo do litoral Centro e Norte e também na região do Douro, os teores mais elevados de Cu em solos ocupados sobretudo com hortas, vinhas e pomares parecem ser resultado da atividade agrícola, nomeadamente da aplicação de produtos fitofarmacêuticos ou da valorização agrícola de resíduos ricos naquele elemento (como é o caso dos efluentes das suiniculturas).

Já nos solos florestais, o teor de $[Cu_{AR}]$ é nitidamente inferior, com 84 % dos solos amostrados apresentando teores abaixo de 20 mg kg^{-1} . Não se evidenciam contaminações antrópicas neste grupo de solos, relacionando-se os teores mais elevados de Cu com o tipo de material originário. Comparando o teor de Cu_{AR} nos solos florestais europeus, verifica-se que apresentam uma distribuição de frequências aproximada, para este elemento (cf. Tabela 4.21 p.269).

Os teores de Cr_{AR} no grupo de solos florestais portugueses eram inferiores a 57 mg kg^{-1} em 95 % das amostras, com uma mediana e média de 12 e 18 mg kg^{-1} respetivamente. No conjunto dos solos florestais amostrados no âmbito do BioSoil, os valores observados para estas medidas de tendência central foram 15 e 23 mg kg^{-1} Cr, respetivamente (cf. Tabela 4.21 p.269). São valores ligeiramente inferiores aos observados por Ferreira (2004) - 21 e 27 mg kg^{-1} Cr. O teor mais elevado de Cr (204 mg kg^{-1}) foi observado na Estação 241, num solo derivado de gabro, localizado perto de Portalegre. Este e outros valores relativamente elevados de Cr ($51\text{-}81 \text{ mg kg}^{-1}$) têm origem geogénica, tendo sido observados em Estações localizadas geologicamente na Zona de Ossa-Morena (Estações 341, 253, 270), Maciço de Bragança e Morais (Estação 351) e na Zona Sul Portuguesa (Estação 323).

A quase totalidade dos solos agrícolas e florestais estudados apresenta teores de Ni_{AR} típicos de solos considerados não contaminados. Os teores mais elevados de Ni são de origem natural, em solos derivados de micaxistos ou gabros e localizados na região transmontana ou na região de Castro Verde-Ourique-Monchique, à semelhança do observado por Ferreira (2004). O teor mais elevado de Ni diz respeito a um solo do concelho de Mogadouro, Distrito de Bragança, derivado de um serpentinito, apresentando 1831 mg kg^{-1} e 3069 mg kg^{-1} nas camadas 0-20 e 20-40 cm, respetivamente. É o principal responsável pelo elevado valor de kurtosis observado para o Ni neste grupo de solos.

Comparando o teor de Ni_{AR} nos solos florestais do nosso País com os restantes solos florestais europeus, verifica-se que apresentam uma distribuição de frequências aproximada, para este elemento.

Os teores de Pb nos solos florestais são também valores típicos de solos não contaminados e apresentam a mediana e a média (14 e $16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Pb, respetivamente) muito próximas das observadas por Ferreira (2004), com um intervalo de variação ligeiramente mais apertado. São, no entanto, mais baixos que os observados no conjunto dos solos florestais europeus (21 e $36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Pb, respetivamente para a mediana e a média). De Vos & Cools (2011) referem que a diminuição dos valores da mediana do Pb_{AR} com a profundidade (foram amostradas camadas até 80 cm), no conjunto destes solos, sugere um padrão de deposição deste elemento resultante da poluição atmosférica.

Relativamente ao Zn, a distribuição deste elemento no grupo de solos agrícolas foi semelhante à observada por Ferreira (2004). Tal como para o caso do Cu, os valores mais elevados foram encontrados em solos ocupados com hortas, vinhas e pomares. No entanto, o valor da mediana dos valores de Zn é bastante semelhante ao da média (47 e $49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zn, respetivamente), indicando que não existem solos com concentrações muito elevadas neste metal. Os solos florestais apresentaram teores sensivelmente mais baixos e com um intervalo de variação mais estreito que os agrícolas e, tal como estes, com os valores mais baixos de cauda e kurtosis do conjunto de elementos analisados. Comparando com os restantes solos europeus, observa-se que o valor da mediana foi semelhante, mas com uma média mais baixa no caso português.

4.4.3.3. Estudo da relação entre os elementos

Nas Tabelas 4.23 e 4.24 apresentam-se os coeficientes de correlação de Spearman obtidos a partir de cada par de valores dos parâmetros analisados nos solos agrícolas e florestais, respetivamente, incluindo eventuais valores anómalos.

O método de Spearman foi escolhido por ser um método não paramétrico, mais robusto que o método de Pearson à presença de possíveis valores anómalos e menos sensível que este à eventual distribuição não normal dos parâmetros.

Nas Tabelas 4.23 e 4.24 apresentam-se a negrito as correlações altamente significativas ($p \leq 0,001$) e a azul as correlações negativas.

Tabela 4.23 – Coeficientes de correlação de Spearman considerados significativos ($p \leq 0,05$), para o conjunto de parâmetros analisados no grupo de solos agrícolas ($n = 109$)

| Cd_{CaCl_2} | 1,00 | valores de r | | | | |
|----------------------|---------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Cd_{AR} | 1,00 | | | | | [0,5 - 0,6[|
| Cu_{AR} | 0,51 | 1,00 | | | | [0,6 - 0,7[|
| Ni_{AR} | -0,30 | 0,25 | 0,54 | 1,00 | | [0,7 - 0,8[|
| Zn_{AR} | 0,57 | 0,62 | 0,55 | 1,00 | | [0,8 - 0,9[|
| pH(H_2O) (1:2,5) | -0,77 | 0,26 | 0,26 | 0,39 | | [0,9 - 1,0[|
| pH(H_2O) (1:5) | -0,76 | 0,29 | 0,28 | 0,39 | | |
| pH($CaCl_2$) (1:5) | -0,74 | 0,36 | 0,30 | 0,38 | | |
| M.O. | 0,29 | 0,53 | | | 0,40 | |
| Argila | -0,21 | 0,39 | 0,29 | 0,48 | 0,20 | |
| | Cd_{CaCl_2} | Cd_{AR} | Cu_{AR} | Ni_{AR} | Zn_{AR} | |

Tabela 4.24 – Coeficientes de correlação de Spearman considerados significativos ($p \leq 0,05$), para o conjunto de parâmetros analisados no grupo de solos florestais ($n = 103$).

| Cd_{CaCl_2} | 1,00 | valores de r | | | | |
|----------------------|---------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Cr_{AR} | 1,00 | | | | | [0,5 - 0,6[|
| Cu_{AR} | 0,82 | 1,00 | | | | [0,6 - 0,7[|
| Ni_{AR} | 0,86 | 0,84 | 1,00 | | | [0,7 - 0,8[|
| Pb_{AR} | 0,21 | 0,56 | 0,64 | 0,56 | 1,00 | [0,8 - 0,9[|
| Zn_{AR} | 0,24 | 0,49 | 0,61 | 0,61 | 0,71 | [0,9 - 1,0[|
| pH(H_2O) (1:5) | -0,47 | 0,30 | 0,25 | 0,38 | | |
| pH($CaCl_2$) (1:5) | -0,44 | 0,37 | 0,31 | 0,43 | | |
| M.O. | | | 0,22 | 0,52 | 0,44 | |
| Argila | | 0,75 | 0,72 | 0,69 | 0,53 | 0,33 |
| | Cd_{CaCl_2} | Cr_{AR} | Cu_{AR} | Ni_{AR} | Pb_{AR} | Zn_{AR} |

Nos solos agrícolas, o teor de Cd_{CaCl_2} não está significativamente correlacionado com o Cd_{AR} . Nos solos florestais, não é possível sequer analisar essa correlação pela elevadíssima proporção de amostras abaixo do LQ do método utilizado ($0,17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). cremos que a inexistência de relação resultará em grande parte do intervalo estreito de variação do Cd_{AR} , refletindo a ausência de solos contaminados com este elemento.

O teor de Cd_{CaCl_2} apresenta correlações altamente significativas com o pH do solo, refletindo o aumento da disponibilidade ambiental deste elemento com o aumento da acidez. Essa relação é

mais forte no caso do grupo de solos agrícolas do que no dos solos florestais, mercê da maior amplitude de valores do $[Cd_{CaCl_2}]$ e do $pH(CaCl_2)$ (Figura 4.13).

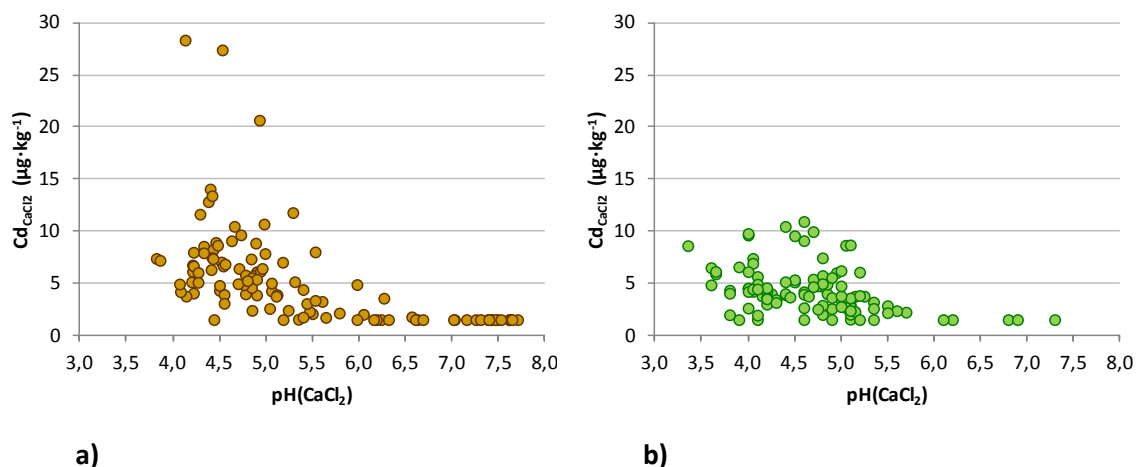


Figura 4.13 – Representação gráfica da relação entre os teores de $[Cd_{CaCl_2}]$ e os valores de $pH(CaCl_2)$: **(a)** nos solos agrícolas ($n = 109$) e **(b)** nos solos florestais ($n = 103$)

As correlações significativas mais fortes entre os elementos vestigiais analisados foram obtidas, nos solos florestais, entre o Cr_{AR} , o Ni_{AR} e o Cu_{AR} . Já com um menor coeficiente, mas ainda relativamente fortes, entre o Zn_{AR} e o Pb_{AR} e entre estes e o Cu_{AR} e Ni_{AR} . Estas correlações podem refletir as relações naturais existentes entre estes elementos (Baize *et al.*, 2007). Assim, na ausência de contaminações antrópicas, os teores mais elevados destes elementos vestigiais observaram-se em solos derivados de rochas ricas naqueles elementos (gabros, micaxistos e gnaisses). Esses solos têm uma maior percentagem de argila, pelo que a correlação entre os valores deste parâmetro e os daqueles elementos é também relativamente elevada.

Nos solos agrícolas, as correlações entre os elementos vestigiais esbatem-se, pois as contaminações difusas provocadas pela atividade humana parecem perturbar as ligações naturais existentes (Baize *et al.*, 2007). Mantêm-se para o Cu e Zn, cremos que, em parte, por ambos serem aplicados como micronutrientes das culturas agrícolas e por serem veiculados também em tratamentos fitossanitários.

4.4.4. Seleção dos dados representativos do Cd disponível

Numa primeira fase procurou efetuar-se uma análise exploratória dos dados relativos ao teor de Cd disponível (Cd_{CaCl_2}), quer nos solos agrícolas, quer nos florestais.

A homogeneidade dos dois grupos de amostras e a procura de resultados anómalos foi feita, inicialmente, através do diagrama de extremos e quartis e da representação gráfica da probabilidade de distribuição normal dos dados, tal como sugerido no anexo B da norma ISO 19258:2005.

4.4.4.1. Solos agrícolas

Na Figura 4.14 apresenta-se o diagrama de extremos e quartis elaborado para os teores de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ observados no conjunto dos 109 solos agrícolas considerados. Verifica-se, através deste diagrama, que são estatisticamente considerados como anômalos (*outliers*) os valores de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ superiores a 1,5 vezes o intervalo interquartis (Percentil 75 – Percentil 25) e como anômalos severos valores superiores a 3 vezes o intervalo interquartis. Os bigodes estendem-se da caixa até aos valores mínimo e máximo observados que não são considerados estatisticamente anômalos.

Surtem assim, como anômalos, dois dos quais severos, os valores observados em três solos que já tinham sido classificados como altos (cf. Figura 4.12 p. 268), e que são também evidenciados na representação gráfica da probabilidade de distribuição normal dos dados e na distribuição relativa por classes de frequência apresentadas nas Figuras 4.15 e 4.16.

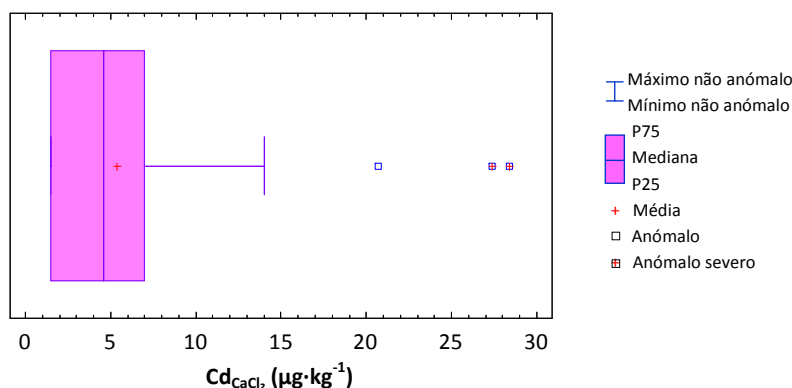


Figura 4.14 – Diagrama de extremos e quartis para o teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ na camada superficial dos solos agrícolas ($n = 109$)

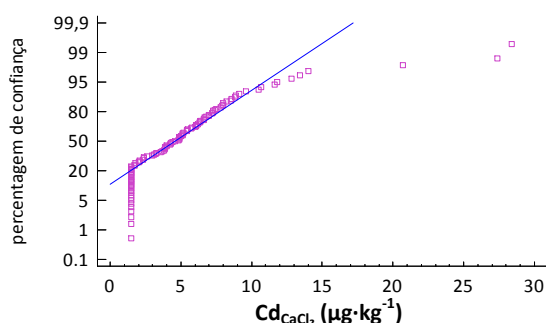


Figura 4.15 – Representação gráfica da probabilidade de distribuição normal dos dados relativos ao teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ na camada superficial dos solos agrícolas ($n = 109$)

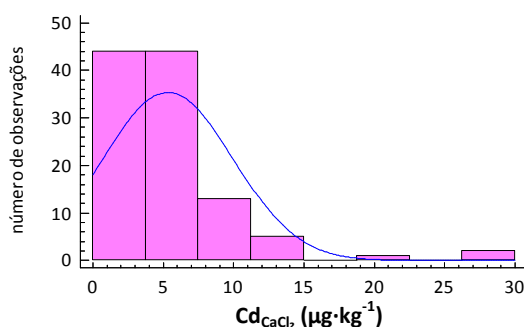


Figura 4.16 – Distribuição relativa por classes de frequência do teor de Cd_{CaCl_2} na camada superficial dos solos agrícolas ($n = 109$)

Uma nova análise química das três amostras confirmou os valores obtidos, pelo que se excluiu a hipótese de erro analítico.

Com base nos elementos conhecidos sobre estas amostras procurou averiguar-se se seriam reflexo de alguma contaminação local do solo. Assim:

- O valor anómalo mais severo (local n.º 37) provém de uma parcela ocupada com horta, na região de Entre Douro e Minho (EDM). O solo é muito rico em M.O., de textura franca, reação muito ácida ($pH_{H_2O} = 4,5$) e com um baixo V (28 %). Apresenta teores de Cu_{AR} e Zn_{AR} superiores ao habitual (68 e $73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respetivamente), o que indicia contaminação, porventura por tratamentos fitossanitários. Também o $[Cd_{AR}]$ ($0,134 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) é superior ao P95 encontrado para este grupo de solos;
- O outro valor anómalo severo também provém da região de EDM (local n.º 53) e é, igualmente, de um solo muito rico em M.O., com textura franco-arenosa, reação ácida ($pH_{H_2O} = 5,2$) e um baixo V (36 %). Revela contaminação com Cu e Zn ($139 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd_{AR} e $87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zn_{AR}) sendo o $[Cd_{AR}]$ ($0,155 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) também superior ao P95 observado neste grupo de solos;
- O terceiro valor anómalo foi obtido num solo da região do Ribatejo e Oeste (local n.º 199) com baixo teor de M.O., textura franco-arenosa, reação ácida ($pH_{H_2O} = 5,4$) e V alto (67 %). A parcela estava ocupada com um pomar e o solo apresentava um teor de $[Cu_{AR}]$ superior à média ($54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), não indiciando contaminação com outros elementos vestigiais analisados.

Pelo menos nos dois valores anómalos severos parece existir contaminação local do solo resultante da atividade agrícola, porventura por aplicação de produtos fitossanitários ou pela eventual aplicação, anterior à colheita das amostras de terra, de algum fertilizante orgânico (nomeadamente compostado) rico em elementos vestigiais. Nesta região, os níveis elevados de cobre são frequentemente provenientes de aplicações cúpricas à vinha usada como bordadura das parcelas agrícolas. No terceiro local, os elevados teores de $[Cu_{AR}]$ observados sugerem, igualmente, contaminação do solo quer seja pela aplicação de produtos fitofarmacêuticos quer pela aplicação de matérias fertilizantes ricas em elementos vestigiais. Optou-se por excluir estas três amostras do conjunto que será usado para o estabelecimento dos valores de referência para

o $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$, embora não fossem excluídos da base de dados, pois são dados que descrevem o solo no local, relativamente a estes parâmetros.

Apresenta-se na Figura 4.17 a distribuição relativa por classes de frequência do teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ nos solos agrícolas, depois da exclusão dos valores anómalos referidos. A classe mais baixa corresponde a 28 amostras, 27 das quais com $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}] < \text{LQ}$ ($1,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$) (representando 25 % do conjunto de dados), e uma amostra com $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}$. A sua observação revela que, em 90 % dos solos agrícolas amostrados, o valor de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ foi inferior a $9,0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e, em 75 % dos casos, inferior a $6,7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Observa-se ainda uma cauda positiva, mas no correspondente gráfico da distribuição normal dos dados (Figura 4.18) esses valores superiores ajustam-se razoavelmente bem aos valores esperados para uma distribuição normal, ao contrário do que se observa com os valores abaixo do LQ como, compreensivelmente, era de esperar.

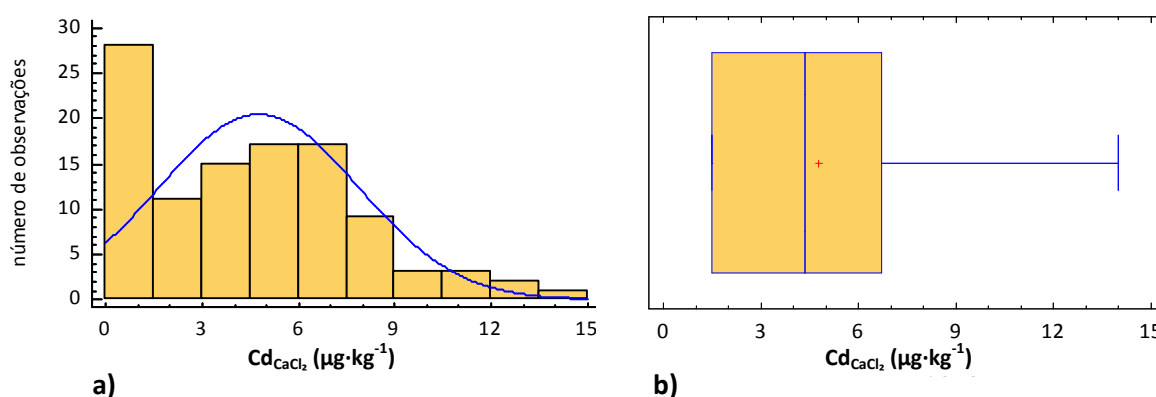


Figura 4.17 - a) Distribuição relativa por classes de frequência do teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ na camada superficial dos solos agrícolas, depois de excluídos os três valores anómalos; **b)** Imagem gráfica da respetiva distribuição ($n = 106$)

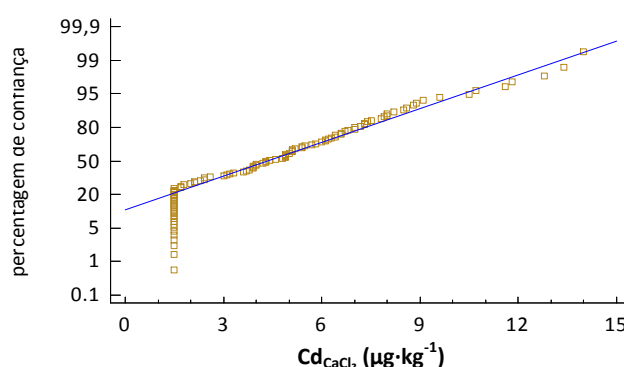


Figura 4.18 – Representação gráfica da probabilidade de distribuição normal dos dados relativos aos valores de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ observados na camada superficial dos solos agrícolas, depois da exclusão de 3 valores anómalos ($n = 106$)

4.4.4.2. Solos florestais

Na Figura 4.19 apresenta-se o diagrama de extremos e quartis elaborado para os valores de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ obtidos no conjunto dos 103 solos florestais, bem como a respetiva distribuição relativa

por classes de frequência. Nela se pode observar que seis dos solos apresentavam valores de $[Cd_{CaCl_2}]$ superiores a $9,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, sendo pois considerados estatisticamente como anómalos (por ordem crescente dos valores de Cd, estações florestais 160, 317, 183, 200, 102 e 254). A presença desses anómalos origina uma distribuição relativa deste elemento com uma cauda positiva acentuada.

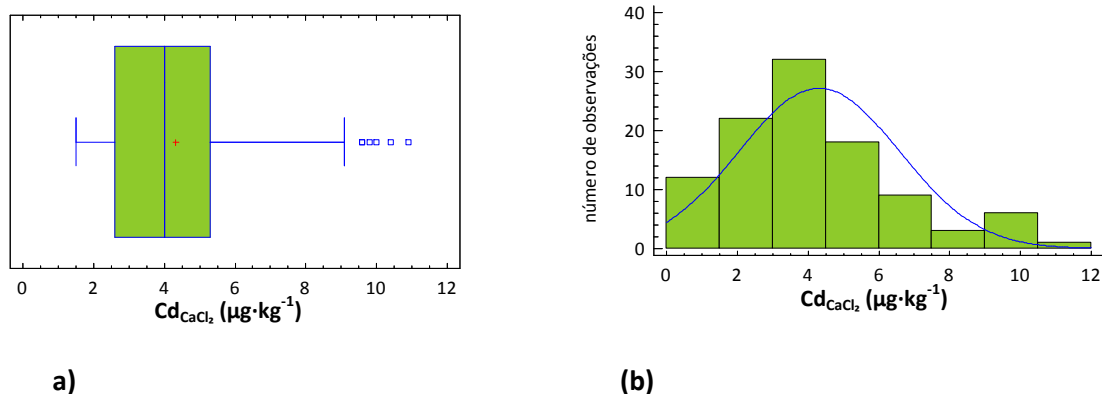


Figura 4.19 – (a) Diagrama de extremos e quartis e **(b)** distribuição relativa por classes de frequência (b) do teor de Cd_{CaCl_2} na camada mineral 0-10 cm dos solos florestais ($n = 103$)

O valor máximo do $[Cd_{CaCl_2}]$ observado nos solos florestais foi de $10,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Considerando que o critério de reprodutibilidade estabelecido para este método é de 10 %, verifica-se que seria considerado aceitável para essa amostra um valor de $9,8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd. Assim, a distância destes anómalos estatísticos ao limite de $9,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd ($P75 + 1,5$ vezes o intervalo interquartis) está abaixo ou próximo do critério de reprodutibilidade.

Depois da transformação logarítmica dos valores de $[Cd_{CaCl_2}]$, os anómalos parecem desaparecer (Figura 4.20), aspecto que é corroborado pela representação gráfica da probabilidade de distribuição normal dos dados antes e depois dessa transformação (Figura 4.21).

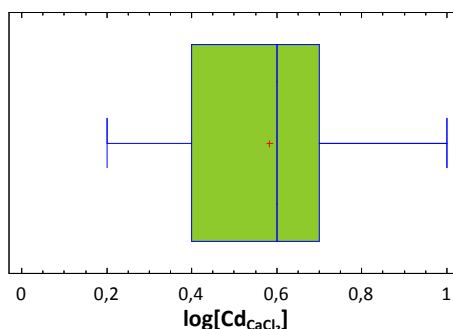


Figura 4.20 - Diagrama de extremos e quartis para o teor de Cd_{CaCl_2} após transformação logarítmica, na camada mineral 0-10 cm dos solos florestais ($n = 103$)

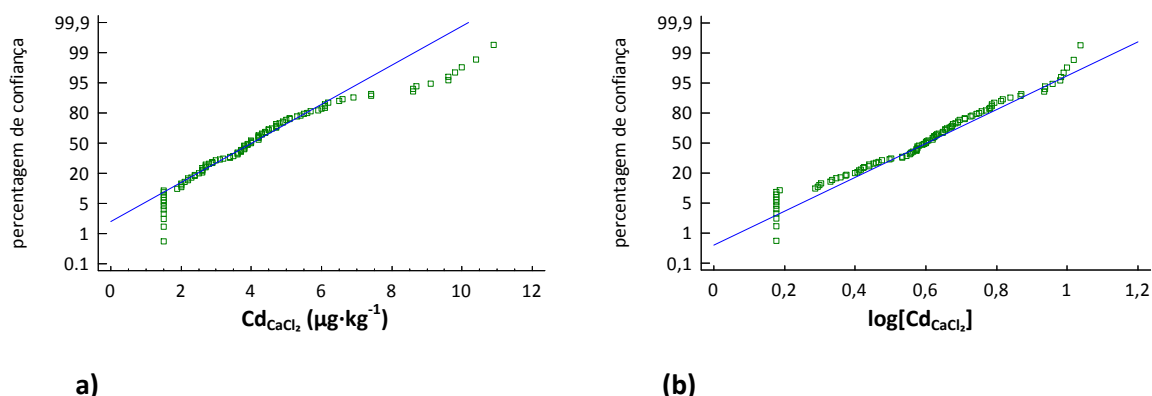


Figura 4.21 – Representação gráfica da probabilidade de distribuição normal dos dados relativos ao $[Cd_{CaCl_2}]$ antes (a) e após (b) transformação logarítmica, na camada mineral 0-10 cm dos solos florestais ($n = 103$)

Face ao exposto, considerou-se ser aceitável a inclusão daquelas seis amostras no conjunto de dados que será utilizado para o estabelecimento dos valores de referência para o Cd_{CaCl_2} nos solos florestais.

4.4.5. Proposta de valores de referência para o teor de Cd ambientalmente disponível nos solos portugueses

Face aos resultados obtidos e expostos anteriormente, consideramos que o valor de referência pedogeoquímico pode ser obtido a partir do grupo de solos florestais estudado, dado que este reflete a concentração originária resultante da formação natural do solo, conforme proposto por Baize (2009b).

Quanto ao valor de referência em solos cultivados em Portugal Continental, consideramos que este pode ser obtido a partir dos resultados obtidos para os solos agrícolas amostrados. No fundo, este traduz a gama de concentrações mais frequentemente observadas na camada superficial dos solos submetidos a práticas agrícolas habituais, na ausência de contaminações de origem industrial ou mineira, ou de outras contaminações relevantes. É este o conceito de teor agrícola habitual (*teneur agricole habituel*), adotado em França (ADEME & APCA, 2005; Mathieu *et al.*, 2008; Baize, 2009b).

A norma ISO 19258:2005 recomenda o uso de percentis para o estabelecimento de valores de referência, dado que a distribuição dos valores do parâmetro no solo é frequentemente não normal ou log-normal e os percentis são independentes do tipo de distribuição observada. Para uma apreciação resumida da distribuição do parâmetro, esta norma recomenda a indicação dos percentis 10, 25, 50, 75 e 90, embora não indique qual destes parâmetros estatísticos é o melhor para estabelecer o valor de referência.

Como exemplo, refira-se que o percentil 95 foi escolhido no estabelecimento de valores de referência, nos Países Baixos (Brus *et al.*, 2009a) e em França (Mathieu *et al.*, 2008). Noutros

países, como a Alemanha, optou-se pelo valor da mediana e do P90 (Prüß, 1997; Utermann *et al.*, 2003). Segundo Mathieu *et al.* (2008) o P95 tem a vantagem (comparativamente à escolha de percentis mais elevados), de permitir uma abordagem suficientemente sensível tendo em conta a variabilidade espacial dos elementos vestigiais nos solos.

Na Tabela 4.25 apresentam-se os elementos de estatística descritiva relativos ao teor de Cd ambientalmente disponível nos solos com ocupação agrícola e florestal de Portugal Continental, avaliado pelo $[Cd_{CaCl_2}]$. Para a determinação destes elementos foram excluídos, no caso dos solos agrícolas, os três valores considerados anómalos. O intervalo de confiança a 95 % para a média foi obtido a partir da $(média \pm 2 \times s_m)$. Propõe-se o Percentil 95 como critério para o estabelecimento dos valores de referência.

Tabela 4.25 – Elementos de estatística descritiva relativos à concentração de Cd ambientalmente disponível (extraível com $CaCl_2$ 0,01 M) nos solos de Portugal ($\mu g \cdot kg^{-1}$)

| | Solos Agrícolas | Solos Florestais |
|-----------------------------------|--------------------------|---------------------|
| n.º de amostras | 106 | 103 |
| Prof. da colheita | 0-20 cm | 0-10 cm |
| Método | CaCl ₂ 0,01 M | |
| LD ($\mu g \cdot kg^{-1}$ Cd) | 0,5 | |
| LQ ($\mu g \cdot kg^{-1}$ Cd) | 1,5 | |
| Mínimo | <1,5 | <1,5 |
| P 5 | <1,5 | <1,5 |
| P10 | <1,5 | 1,5 |
| P25 | 1,5 | 2,6 |
| P50 | 4,3 | 4,0 |
| P75 | 6,7 | 5,2 |
| P90 | 8,8 | 7,4 |
| P95 | 10,6 | 9,5 |
| P98 | 12,7 | 9,9 |
| Máximo | 14,0 | 10,9 |
| Média | 4,8 | 4,3 |
| s_m (\pm) | 0,30 | 0,22 |
| IC 95 % para a média [#] | 4,2 - 5,4 | 3,9 - 4,8 |
| n.º am. < LQ | 27 | 11 |
| % am. < LQ | 25 | 11 |

[#] Intervalo a 95 % de confiança para a média

Nas Figuras 4.22 e 4.23 apresenta-se a distribuição espacial do $[Cd_{CaCl_2}]$ na camada superficial dos solos agrícolas e dos solos florestais, respetivamente, tendo como fundo as unidades de solo, obtidas do Atlas do Ambiente. Optou-se pela distribuição das amostras de cada grupo por cinco classes de $[Cd_{CaCl_2}]$, cujos limites foram constituídos pelos percentis 25, 50, 75 e 95 desse grupo.

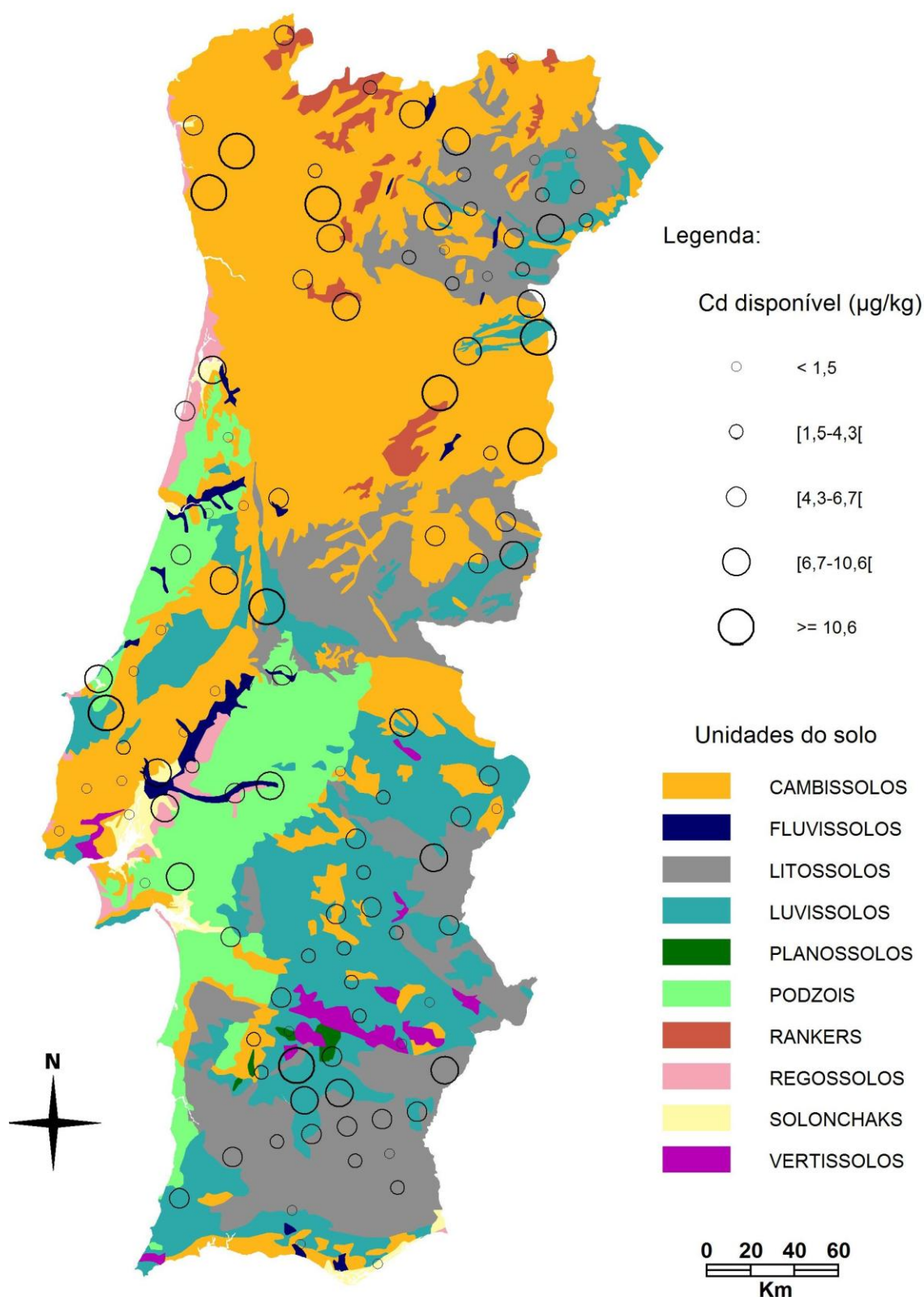


Figura 4.22 – Distribuição do teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ na camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas amostrados ($n = 109$)

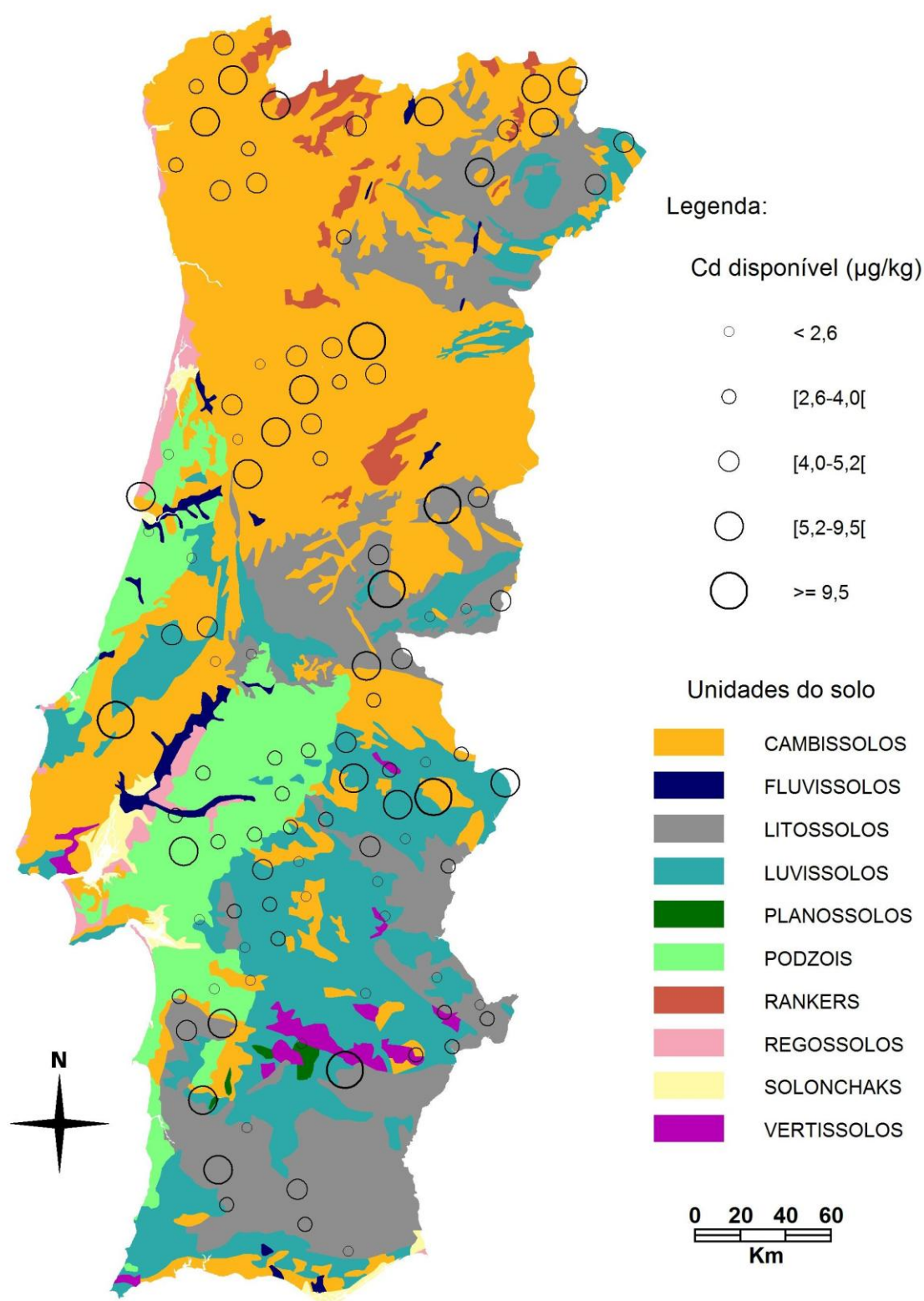


Figura 4.23 – Distribuição do teor de Cd_{CaCl_2} na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais amostrados ($n = 103$)

4.4.6. Teor de Cd disponível em função do tipo de solo e do material originário

Procurou avaliar-se se o tipo de solo influenciaria o teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ presente na camada superficial do mesmo. O estudo foi efetuado no conjunto de solos florestais, por agrupamento principal de solos, uma vez que não se encontravam disponíveis estes elementos para os solos agrícolas. Os solos florestais têm a vantagem adicional de serem os que melhor refletem a concentração pedogeoquímica dos elementos vestigiais, quando comparados com os solos agrícolas, uma vez que há menos probabilidade de os teores desses elementos terem sofrido alterações devido a fatores antrópicos.

O número de amostras por agrupamento principal de solos permitiu fazer a comparação entre quatro grupos: Cambissolos (31 amostras), Leptossolos (7 amostras), Regossolos (32 amostras) e Umbrissolos (17 amostras).

Na Tabela 4.26 apresenta-se a mediana e a média dos teores de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ para cada agrupamento considerado e o respetivo intervalo de confiança.

Tabela 4.26 – Teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais de acordo com o agrupamento principal de solos ($n = 87$)

| Agrupamento principal de solos | n | Mediana | Média | s_m | IC 95 % para a média | Intervalo de variação |
|--------------------------------|-----|---------|-------|-------|----------------------|-----------------------|
| Cambissolos | 31 | 3,7 | 4,3 | 0,40 | [3,5; 5,1] | <1,5 – 10,9 |
| Leptossolos | 7 | 4,4 | 4,3 | 0,85 | [2,6; 6,0] | <1,5 – 9,1 |
| Regossolos | 32 | 4,0 | 4,3 | 0,40 | [3,5; 5,1] | <1,5 – 10,0 |
| Umbrissolos | 17 | 4,3 | 4,9 | 0,54 | [3,8; 6,0] | <1,5 – 10,4 |

O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis permitiu verificar que, com uma confiança de 95 %, não havia diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as medianas dos quatro grupos de solos considerados. O intervalo de variação era sensivelmente igual nos agrupamentos comparados de solo, embora apresentasse um intervalo interquartis bem mais apertado no caso dos Umbrissolos do que nos restantes agrupamentos. Dois dos valores mais elevados de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ observados nos Regossolos provinham de solos relativamente mais ácidos que os restantes Regossolos derivados de ardósia.

Procurou-se também avaliar a influência do tipo de material originário sobre o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$. O número de amostras permitiu esta análise em seis tipos, embora dois deles com apenas 6 amostras.

Na Tabela 4.27 apresenta-se o teor médio de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ para cada tipo de material originário e o respetivo intervalo de confiança.

Tabela 4.27 – Teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais de acordo com o tipo de material originário ($n = 81$)

| Código ¹ | Tipo de material originário | n | Mediana | Média | s_m | IC 95 % para a média | Intervalo de variação |
|---------------------|-----------------------------|-----|---------|-------|-------|----------------------|-----------------------|
| 3110 | Granito | 24 | 4,3 | 4,9 | 1,5 | [1,9; 7,9] | 2,0 – 10,9 |
| 4120 | Ardósia | 6 | 4,7 | 5,3 | 2,9 | [0,0; 11,2] | <1,5 – 9,8 |
| 4220 | Filitos | 8 | 4,6 | 4,8 | 1,7 | [1,4; 8,2] | <1,5 – 8,6 |
| 4230 | Micaxistos | 19 | 4,4 | 4,6 | 1,4 | [1,8; 7,4] | <1,5 – 9,6 |
| 5120 | Areias do quaternário | 8 | 3,2 | 3,9 | 1,9 | [0,1; 7,7] | <1,5 – 10,0 |
| 5820 | Depósitos coluviais | 6 | 3,1 | 3,5 | 1,5 | [0,6; 6,5] | <1,5 – 7,4 |

¹ Código de material originário de acordo com Lambert *et al.* (2003)

Embora se observassem teores ligeiramente mais baixos de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ nos solos derivados de areias do quaternário e depósitos coluviais do que nos solos derivados de ardósia e filites, o teste de Kruskal-Wallis permitiu verificar que, com uma confiança de 95 %, não havia diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as medianas dos seis tipos de material originário considerados. O número de amostras é, no entanto, relativamente reduzido nalguns tipos de material originário, considerando-se que esta comparação ganharia em ser feita com uma maior número de dados.

4.4.7. Função de transferência para estimação do Cd disponível a partir das características do solo

Com os dados obtidos da análise dos solos agrícolas procurou desenvolver-se uma função de transferência (FT) para estimar o teor de Cd ambientalmente disponível, a partir do teor pseudototal de Cd (extraído com água-régia) no solo, associando outras características como variáveis independentes. Pretende-se que essas variáveis sejam parâmetros comumente determinados no solo, pois só assim se facilita a estimativa do Cd disponível em bases de dados existentes com valores destes parâmetros.

Este estudo foi efetuado para o conjunto dos solos agrícolas, uma vez que não se encontravam disponíveis valores quantificados de Cd_{AR} para os solos florestais (em 97 % das amostras inferiores ao LQ do método aplicado) e este parâmetro é considerado uma variável essencial para a estimação do Cd disponível.

Com essa FT pretendeu-se estimar a disponibilidade do Cd para a generalidade das culturas agrícolas, ou mesmo a sua mobilidade para fora do sistema solo e, portanto, o risco ambiental que ele coloca a curto e médio prazo. Optou-se por considerar o conjunto de todos os solos, agrícolas amostrados, mesmo aqueles três que tinham sido excluídos para o estabelecimento dos valores de referência, pois o objetivo da FT é ser capaz de estimar a disponibilidade do Cd no conjunto dos solos agrícolas de Portugal Continental.

A análise de regressão linear múltipla foi estabelecida com os dados transformados logaritmicamente, exceto o pH. Como este parâmetro foi analisado por três metodologias diferentes no grupo de solos agrícolas (em água, nas proporções 1:2,5 e 1:5, e em CaCl_2 0,01 M, na proporção 1:5), a inclusão desta variável tão importante na disponibilidade do Cd, foi feita com os dados obtidos com cada um desses métodos. Em igualdade de circunstâncias, o $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ conduziu, sempre, a melhores coeficientes de determinação que os outros dois métodos. No entanto, uma vez que o objetivo desta FT é permitir a estimação do Cd disponível no solo a partir do Cd_{AR} e de parâmetros básicos do solo, e dado que o $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ é mais frequentemente determinado em análise de rotina no nosso país, optou-se por apresentar as FT desenvolvidas com cada um dos três métodos.

A regressão linear múltipla foi desenvolvida usando a seguinte equação base:

$$\log[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}] = a + b \cdot \text{pH} + c \cdot \log[\text{Cd}_{\text{AR}}] + (d \dots n) \cdot \log[\text{outros parâmetros do solo}] \quad (4.17)$$

em que: $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ está expresso em $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 Cd_{AR} está expresso em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 $a, b, \dots n$ são constantes

A correlação entre o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ não se revelou significativa, mostrando que as duas variáveis não se encontram associadas neste grupo de solos. Tal ficará a dever-se ao facto de, nos solos não contaminados do nosso País, como é o caso do grupo estudado, o teor pseudototal de Cd ser ligeiramente mais elevado em solos de reação alcalina, mercê do material originário. Isso mesmo revela o coeficiente de correlação de Spearman entre o teor de Cd_{AR} e o valor de $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$, relativamente baixo ($r = 0,36$) embora altamente significativo ($p \leq 0,001$). Já o teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e o valor do $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$ apresentam, como foi referido, um coeficiente de correlação de Spearman elevado ($r = -0,74$), também altamente significativo, mas negativo, revelando, mais uma vez, como a disponibilidade ambiental deste elemento aumenta com a acidez do solo.

Apesar da correlação entre o teor de $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o de $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$ não se ter mostrado significativa, forçou-se a inclusão, na regressão, do Cd_{AR} como variável independente a fim de estimar o valor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$. A função de regressão foi estabelecida inicialmente com todas as variáveis que se decidiu considerar ($\log[\text{Cd}_{\text{AR}}]$, pH, $\log[\text{M.O.}]$, $\log[\text{argila}]$), excluindo-se, *step by step*, aquelas cujo coeficiente de regressão linear não fosse significativo ($p \leq 0,05$). A CTC não foi incluída, na medida em que a mesma é um reflexo dos outros parâmetros, como os teores de M.O. e argila.

Na Tabela 4.28 apresentam-se as FT obtidas. Tal como observado por outros autores, abordados no ponto 2.2.4, o pH e o Cd_{AR} foram as variáveis independentes que mais contribuíram para explicar a variação do teor de Cd disponível, refletindo o efeito da competição dos cátions ácidos com os cátions metálicos pelos locais de adsorção (Soon & Abboud, 1993; McLaughlin *et al.*, 2000).

A inclusão da M.O. e/ou da argila melhora apenas muito ligeiramente a relação obtida com o pH e o Cd_{AR} . Nenhum daqueles dois parâmetros se revela melhor que o outro na estimação do

Cd_{CaCl_2} . Acresce, ainda, que as funções de transferência correspondentes às equações (4.18), (4.22) e (4.24) são mais simples, pelo que consideram serem as mais adequadas para o objetivo proposto.

Tabela 4.28 – Funções de transferência para estimação do teor de Cd extraído pelo $CaCl_2$ 0,01 M a partir do $[Cd_{AR}]$ e de certos parâmetros do solo, obtidas a partir de dados referentes a 109 solos agrícolas de Portugal Continental

| Funções de transferência | r^2 | | se_y | Eq. |
|--|-------|-----|--------|---------------|
| $\log[Cd_{CaCl_2}] = 2,90 + 0,407 \cdot \log[Cd_{AR}] - 0,284 \cdot pH(H_2O)$ | 0,705 | *** | 0,180 | (4.18) |
| $\log[Cd_{CaCl_2}] = 3,23 + 0,517 \cdot \log[Cd_{AR}] - 0,325 \cdot pH(H_2O)_{ISO} - 0,207^* \cdot \log[M.O.] + 0,133^* \cdot \log[arg]$ | 0,729 | *** | 0,172 | (4.19) |
| $\log[Cd_{CaCl_2}] = 3,30 + 0,548 \cdot \log[Cd_{AR}] - 0,309 \cdot pH(H_2O)_{ISO} - 0,185^* \cdot \log[M.O.]$ | 0,718 | *** | 0,176 | (4.20) |
| $\log[Cd_{CaCl_2}] = 2,84 + 0,393 \cdot \log[Cd_{AR}] - 0,296 \cdot pH(H_2O)_{ISO} + 0,117^* \cdot \log[arg]$ | 0,717 | *** | 0,176 | (4.21) |
| $\log[Cd_{CaCl_2}] = 2,94 + 0,432 \cdot \log[Cd_{AR}] - 0,284 \cdot pH(H_2O)_{ISO}$ | 0,709 | *** | 0,178 | (4.22) |
| $\log[Cd_{CaCl_2}] = 2,74 + 0,455 \cdot \log[Cd_{AR}] - 0,304 \cdot pH(CaCl_2) + 0,112^* \cdot \log[arg]$ | 0,748 | *** | 0,166 | (4.23) |
| $\log[Cd_{CaCl_2}] = 2,85 + 0,491 \cdot \log[Cd_{AR}] - 0,293 \cdot pH(CaCl_2)$ | 0,741 | *** | 0,168 | (4.24) |

$pH(H_2O)$ refere-se ao $pH(H_2O)$ determinado na proporção 1:2,5; $pH(H_2O)_{ISO}$ refere-se ao $pH(H_2O)$ determinado na proporção 1:5, de acordo com a norma ISO 10390:2005; Cd_{CaCl_2} está expresso em $\mu g \cdot kg^{-1}$, Cd_{AR} em $mg \cdot kg^{-1}$ e M.O. em %; arg é a % de argila; todos os coeficientes de regressão linear são altamente significativos ($p \leq 0,001$), exceto se assinalados com um asterisco.

Na Figura 4.24 apresenta-se a aplicação da FT 4.24 na estimação do $[Cd_{CaCl_2}]$ ao grupo de 109 solos agrícolas estudado.

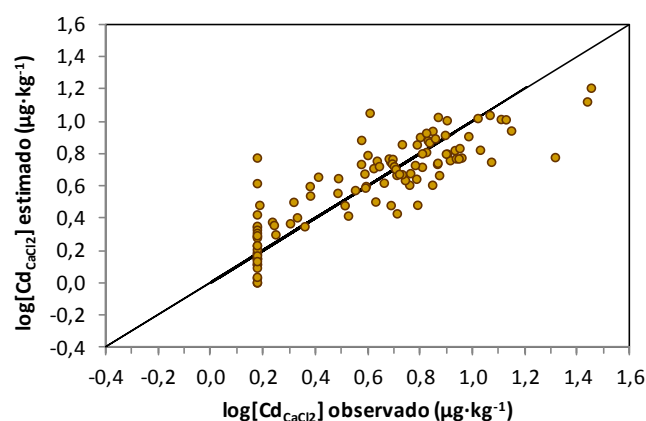


Figura 4.24 - Relação entre o teor disponível de Cd (analisado por extração com $CaCl_2$ 0,01 M) e o previsto pela FT 4.24, a partir do respetivo teor pseudototal e do $pH(CaCl_2)$, num conjunto de 109 solos com ocupação agrícola, de Portugal Continental.

Procurámos efetuar a comparação entre as FT obtidas e outros modelos apresentados na literatura. Essa comparação foi feita entre os coeficientes de regressão associados às variáveis independentes obtidas no nosso estudo e em dois outros estudos abordados no ponto 2.2.4 e onde se propuseram FT para estimar o $[Cd_{CaCl_2}]$: o primeiro, levado a cabo no nosso país e estimando o $[Cd_{CaCl_2}]$ a partir do $[Cd_{HNO_3}]$ e do $pH(CaCl_2)$ (Rodrigues *et al.*, 2010b); o segundo,

levado a cabo na Bélgica, estimando o $[Cd_{CaCl_2}]$ a partir do $[Cd_{AR}]$ e do $pH(H_2O)$ (Meers *et al.*, 2007a).

Nas FT apresentadas na Tabela 4.28 o coeficiente de regressão associado ao $pH(CaCl_2)$ variou entre -0,29 e -0,30, sendo mais baixo que o obtido por Rodrigues *et al.* (2010b) no nosso País (-0,43 e -0,44). O coeficiente de regressão associado ao $pH(H_2O)$ variou, no nosso estudo, entre -0,28 e -0,32, sendo também mais baixo que o obtido por Meers *et al.* (2007a) na Bélgica, que variou entre -0,55 e -0,71.

O coeficiente de regressão associado ao Cd_{AR} também foi mais baixo (0,39 a 0,52) no presente estudo do que o obtido por Meers *et al.* (2007a) (0,96 a 1,14), em idêntico trabalho. Julgamos que tal se ficará a dever, em parte, à menor correlação entre os teores de Cd_{AR} e os de Cd_{CaCl_2} observada nos nossos solos e que esta resulta, também em parte, da pequena variação de valores de Cd_{AR} por nós obtida mas que é, no entanto, representativa dos solos cultivados do nosso País. Refira-se, ainda, que alguns dos solos estudados por Meers *et al.* (2007a) estavam muito contaminados, com valores de Cd_{AR} atingindo $41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Em sùmula, e em relação ao estudo dos solos agrícolas e florestais localizados em Portugal Continental destacam-se as seguintes observações:

- Os teores pseudototais (água-régia) de Cd existentes na camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas amostrados variaram entre $< 0,01$ e $0,23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de $0,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e uma média de $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($n = 109$).
- Na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais, o $[Cd_{AR}]$ foi inferior a $0,17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (LQ do método utilizado) em 97 % das amostras, com um máximo de $0,18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, permitindo apenas inferir que, na generalidade destes solos, o teor deste elemento é baixo ($n = 103$);
- O $[Cd_{AR}]$ é igualmente baixo quer no grupo de solos agrícolas, quer nos florestais. Este facto reflete, por um lado, valores baixos deste elemento naturalmente existente nos solos do nosso País e, por outro, um nível baixo de contaminação difusa provocado pelas atividades agrícolas. Ao contrário do Cd, noutros elementos vestigiais, como o Cu e o Zn, já foram perçetíveis, à escala do presente estudo, contaminações difusas provocadas por aquelas atividades;
- Os teores médios de Cd_{AR} nos solos de Portugal Continental são inferiores aos valores médios reportados em inventários feitos noutros países;
- Na camada mineral superficial dos solos florestais, o teor de Cd disponível, avaliado por extração com $CaCl_2$ 0,01 M, variou entre $< 1,5$ e $10,9 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de $4,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd_{CaCl_2} . Em 73 % das amostras o $[Cd_{CaCl_2}]$ pode ser considerado baixo ($< 5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), sendo considerado médio (5 a $15 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas restantes amostras;
- Na camada superficial dos solos agrícolas o $[Cd_{CaCl_2}]$ variou entre $< 1,5$ e $28,4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de $4,6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Nestes solos, observou-se uma proporção mais elevada de amostras cujo $[Cd_{CaCl_2}]$ pode ser considerado médio (41 %), sendo baixo em 56 % das amostras e alto ($> 15 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) em 3 %;

- Nos solos agrícolas, a proporção da fração disponível, avaliado por extração com CaCl_2 0,01 M, relativamente ao teor pseudototal de Cd variou num intervalo amplo (0,7 a 48 %), com uma mediana de 13 %, sendo tanto maior quanto maior a acidez do solo;
- O teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ está forte e negativamente correlacionado com o pH do solo, evidenciando-se uma maior disponibilidade nos solos ácidos e uma disponibilidade reduzida nos solos neutros a alcalinos;
- Os solos agrícolas, apesar de terem uma proporção relativamente menor de amostras com reação ácida (73 %) que os solos florestais (95 %), apresentam um intervalo mais alargado de teores de Cd disponível, refletindo alguma contaminação difusa provocada pelas práticas agrícolas;
- No caso dos solos agrícolas, foram detetadas 3 amostras cujo teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ foi considerado estatisticamente anómalo. Como os solos de onde provinham revelavam alguma contaminação que se associou às práticas agrícolas, estes três valores foram excluídos do conjunto de amostras que foram utilizadas para a obtenção de valores de referência para este grupo de solos;
- Considera-se que o grupo de solos florestais estudado reflete a concentração pedogeoquímica do Cd disponível no solo, ou seja, concentração no solo resultante de processos geológicos e pedológicos e excluindo qualquer entrada de origem antrópica. Este conceito corresponde ao “*pedo-geochemical content*” da norma ISO 19258:2005 e, em francês ao conceito de “*fond pedogeochimique naturel*”;
- Propõe-se o percentil 95 observado no conjunto dos solos florestais como valor de referência pedogeoquímico ($9,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{CaCl}_2}$), correspondendo ao “*pedo-geochemical background value*” da referida norma internacional;
- Para uma apreciação resumida da distribuição do teor de Cd extraível pelo CaCl_2 0,01 M nos solos florestais, apresentam-se ainda os percentis 10, 25, 50, 75 e 90, bem como a média e o respetivo intervalo a 95 % de confiança;
- Considera-se que o grupo de solos agrícolas estudado reflete o teor de Cd disponível resultante de processos geológicos e pedológicos e incluindo ainda o enriquecimento ubíquo resultante de fontes difusas. Este conceito corresponde ao “*background content*” da norma ISO 19258:2005 e, em francês, ao “*teneur agricole habituel*”;
- Propõe-se o percentil 95 observado no conjunto dos solos agrícolas como valor de referência para os solos cultivados ($10,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{CaCl}_2}$), correspondendo ao “*background value*” da referida norma internacional;
- Para uma apreciação resumida da distribuição do teor de Cd extraível pelo CaCl_2 0,01 M nos solos agrícolas apresentam-se ainda os percentis 10, 25, 50, 75 e 90, bem como a média e o respetivo intervalo a 95 % de confiança;
- Não se observou, nos solos florestais amostrados, efeito significativo ($p>0,05$) do agrupamento principal de solos (de acordo com o referencial WRB) nem do tipo de material originário sobre o teor médio de Cd disponível na camada mineral superficial;

- São apresentadas FT para estimar o $[Cd_{CaCl_2}]$ nos solos agrícolas a partir do teor pseudototal de Cd e do pH do solo. Estas equações podem ser aplicadas facilmente para estimar o teor de Cd disponível em amostras cujos teores de Cd_{AR} tenham sido previamente determinados, como acontece obrigatoriamente com os solos analisados no âmbito da valorização agrícola de lamas de depuração, ou em estudos de contaminação. Valores estimados como elevados indicarão então quais os casos em que convirá proceder à análise do teor de Cd_{CaCl_2} .
- A aplicação das FT propostas deve ser feita para solos com características semelhantes às dos solos agrícolas incluídos no grupo estudado.

5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dos resultados dos trabalhos realizados, visando os objetivos inicialmente estabelecidos, poderão extrair-se as conclusões que sumariamente a seguir se apresentam, precedidas de algumas considerações justificativas.

5.1. Relativamente ao estudo da metodologia mais adequada para avaliar a capacidade do solo em disponibilizar Cd para as plantas

- i. Tendo em conta o baixo teor de Cd em muitos solos do nosso País, torna-se necessário utilizar metodologias que permitam obter valores do LQ o mais baixo possível. Caso contrário, e à semelhança do que já ocorreu em vários projetos, poderá não se conseguir quantificar com suficiente rigor o Cd numa proporção considerável de amostras de solos do nosso País;
- ii. Para o método de análise utilizando CaCl_2 0,01 M como solução extratante, a adoção de uma proporção solo: solução 1:5 em vez de 1:10, proposta no método original (Houba *et al.*, 2000), permite diminuir o valor do LQ contribuindo para ultrapassar aquela limitação. No entanto, razões solo: solução superiores (1:2,5, por ex.) poderão ainda ser mais vantajosas;
- iii. O método de análise, utilizando NH_4NO_3 1 M como extratante, revela-se relativamente agressivo para o equipamento laboratorial, dado o elevado teor em sais ($80 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) desta solução extratante. Para o equipamento mais sensível torna-se, pois, necessária a diluição dos extratos o que conduz a uma subida proporcional do LQ do método, com o inconveniente atrás referido;
- iv. O conjunto de solos ensaiados, embora representativo dos solos não contaminados com Cd existentes em Portugal Continental, apresentou um intervalo de variação do teor de Cd extraível que se desejaria que fosse mais alargado para estudos deste tipo. Embora no grupo existissem solos com um teor pseudototal de Cd, $[\text{Cd}_{\text{AR}}]$, até 10 vezes superior ao habitual em Portugal, a reação alcalina desses solos determina que os respetivos teores de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ sejam muito baixos;
- v. Para o intervalo de variação de teores de Cd encontrado ($<1,5 - 12,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{CaCl}_2}$ e $<0,8 - 20,6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$):
 - a. O $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ e o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$ não se revelaram como bons indicadores do teor de Cd na parte aérea do trigo, nem da alface, nos solos neutros e alcalinos (acima de $\text{pH}(\text{CaCl}_2) \geq 5,9$, correspondente a um $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) \geq 6,4$). Nestes solos, o valor daqueles parâmetros desce abaixo do LQ para os respetivos métodos sem que o mesmo aconteça nas plantas ensaiadas. Estas, ao absorverem a água do solo acabam por absorver também passivamente o Cd existente em solução;
 - b. Nos solos de reação ácida, observaram-se relações altamente significativas ($p \leq 0,001$) entre o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$, ou o $[\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}]$, e o $[\text{Cd}]$ nas duas culturas ensaiadas. No

- entanto, os dois extratantes não se revelaram indicadores robustos do teor de Cd na parte aérea do trigo, ao afilhamento, mesmo com a inclusão do pH como variável independente na função estabelecida ($r^2=0,27$, para ambos os métodos);
- c. Já para a alface, e ainda relativamente aos solos ácidos, os dois extratantes, mas em especial CaCl_2 , revelaram-se melhores indicadores: $r^2=0,46$ e $r^2=0,53$, respetivamente para as funções estabelecidas, considerando as variáveis na forma logarítmica;
 - d. As melhores relações foram obtidas para a alface e com a inclusão do pH(CaCl_2) como variável independente na função estabelecida: $r^2=0,59$ e $r^2=0,71$, respetivamente, para os valores de $\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ e de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$, na forma logarítmica.
- vi. Face ao exposto, poder-se-á concluir que dos dois métodos ensaiados, aquele que se afigura mais satisfatório é o que utiliza o CaCl_2 0,01 M como solução extratante revelando, entre outras, as seguintes vantagens sobre o método em que a extração é realizada com NH_4NO_3 1 M:
 - a. Comparativamente ao NH_4NO_3 1 M, revelou-se como melhor indicador do teor de Cd disponível, na medida em que levou a coeficientes de determinação mais elevados para o conjunto das duas culturas ensaiadas;
 - b. É menos agressivo para o equipamento laboratorial;
 - c. Apresenta custos significativamente menores em reagentes e filtros.
 - vii. Dado que neste estudo foram apenas comparados dois métodos de análise da fração disponível de Cd no solo, não se pode excluir que outros métodos de avaliação da disponibilidade ambiental deste elemento sejam ainda melhores indicadores do teor de Cd nas culturas agrícolas.
 - viii. Há, assim, necessidade de prosseguir a investigação no campo das metodologias analíticas de avaliação da disponibilidade do Cd. No entanto salienta-se, nesta área, a existência de poucos materiais de referência certificados para o teor disponível dos elementos;
 - ix. Reforça-se, ainda, a importância dos estudos de comparação interlaboratorial, por forma a aumentar o número de laboratórios proficientes na análise dos elementos poluentes, não só no solo, como no material vegetal e nos fertilizantes, em sentido lato.

5.2. Relativamente ao estudo do teor disponível de Cd nos solos agrícolas e florestais localizados em Portugal Continental

- i. Os teores pseudototais (água-régia) de Cd existentes na camada superficial (0-20 cm) dos solos agrícolas amostrados em Portugal Continental variaram entre $<0,01$ e $0,23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de $0,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e uma média de $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($n = 109$).

- ii. Na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos florestais, o $[Cd_{AR}]$ foi inferior a $0,17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (LQ do método utilizado) em 97 % das amostras, com um máximo de $0,18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, permitindo apenas inferir que, na generalidade destes solos, o teor deste elemento é baixo ($n = 103$);
- iii. O $[Cd_{AR}]$ é igualmente baixo quer no grupo de solos agrícolas, quer nos florestais. Este facto reflete, por um lado, diminutos teores deste elemento naturalmente existente nos solos de Portugal Continental e, por outro, um nível baixo de contaminação difusa provocado pelas atividades agrícolas. Ao contrário do Cd, noutros elementos vestigiais, como o Cu e o Zn, já foram perceptíveis, à escala do presente estudo, contaminações difusas provocadas por aquelas atividades;
- iv. Os teores médios de Cd_{AR} nos solos de Portugal Continental são inferiores aos valores médios reportados em inventários feitos noutros países;
- v. Na camada mineral superficial dos solos florestais, o teor de Cd disponível, avaliado por extração com CaCl_2 0,01 M, variou entre $<1,5$ e $10,9 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de $4,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd_{CaCl_2} . Em 73 % das amostras o $[Cd_{CaCl_2}]$ pode ser considerado baixo ($<5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), sendo considerado médio (5 a $15 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas restantes amostras;
- vi. Na camada superficial dos solos agrícolas, o $[Cd_{CaCl_2}]$ variou entre $<1,5$ e $28,4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, com uma mediana de $4,6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Nestes solos, observou-se uma proporção mais elevada de amostras cujo $[Cd_{CaCl_2}]$ pode ser considerado médio (41 %), sendo baixo em 56 % das amostras e alto ($> 15 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) em 3 %;
- vii. Nos solos agrícolas, a proporção da fração disponível, avaliado por extração com CaCl_2 0,01 M, relativamente ao teor pseudototal de Cd variou num intervalo amplo (0,7 a 48 %), com uma mediana de 13 %, sendo tanto maior quanto maior a acidez do solo;
- viii. O grupo dos solos agrícolas estudados, apesar de terem uma proporção relativamente menor de amostras com reação ácida (73 %) que os solos florestais (95 %), apresentam um intervalo mais alargado de teores de Cd disponível, refletindo alguma contaminação difusa provocada pelas práticas agrícolas;
- ix. Considera-se que o grupo de solos florestais estudado reflete a concentração pedogeoquímica do Cd disponível no solo, ou seja, concentração no solo resultante de processos geológicos e pedológicos e excluindo qualquer entrada de origem antrópica. Este conceito corresponde ao “*pedo-geochemical content*” da norma ISO 19258:2005 e, em francês ao conceito de “*fond pedogeochimique naturel*”;
- x. Propõe-se o percentil 95 observado no conjunto dos solos florestais como valor de referência pedogeoquímico ($9,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd_{CaCl_2}), correspondendo ao “*pedo-geochemical background value*” da referida norma internacional;
- xi. Considera-se que o grupo de solos agrícolas estudado reflete o teor de Cd disponível resultante de processos geológicos e pedológicos e incluindo ainda o enriquecimento ubíquo resultante de fontes difusas. Este conceito corresponde ao “*background content*” da norma ISO 19258:2005 e, em francês, ao “*teneur agricole habituel*”;

- xii. Propõe-se o percentil 95 observado no conjunto dos solos agrícolas como valor de referência para os solos cultivados ($10,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Cd}_{\text{CaCl}_2}$), correspondendo ao “background value” da referida norma internacional;
- xiii. Não se observou, nos solos florestais amostrados, efeito significativo ($p>0,05$) do agrupamento principal de solos (de acordo com o referencial WRB) nem do tipo de material originário sobre o teor de Cd disponível na camada mineral superficial;
- xiv. São apresentadas FT para estimar o $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ nos solos agrícolas a partir do teor pseudototal de Cd e do valor do pH do solo (equações 4.18, 4.22 e 4.24, p.286). Estas equações podem ser aplicadas para estimar o teor de Cd disponível em amostras cujos teores de Cd_{AR} tenham sido previamente determinados, como acontece obrigatoriamente com os solos analisados no âmbito da valorização agrícola de lamas de depuração, ou em estudos de contaminação. Valores estimados como elevados indicarão então quais os casos em que convirá proceder à análise do teor de $\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}$;
- xv. A aplicação das FT propostas deve ser feita para solos com características semelhantes às dos solos agrícolas incluídos no grupo estudado.

5.3. Outros estudos de interesse relativos ao Cd

Tendo em conta que a valorização agrícola das lamas e da fração orgânica de resíduos irá aumentar no futuro, consideramos que é preciso estar vigilantes, para evitar que a longo prazo isso conduza a um aumento da passagem do Cd para a cadeia alimentar.

Embora os teores de Cd nos solos portugueses sejam na generalidade baixos, e inerentemente na maioria dos produtos agrícolas neles cultivados, é importante minimizar a acumulação potencial de Cd nos solos, de maneira a que essa vantagem qualitativa se mantenha.

Assim, consideram-se pertinentes:

- i. Estudos que permitam prever, a partir do teor de Cd no solo o seu teor nos órgãos comestíveis das principais espécies utilizadas na alimentação humana. Essa informação ajudaria a avaliar o risco do cultivo de certas espécies em terrenos com algum grau de contaminação, por forma a evitar obter produtos com teores de Cd acima da legislação europeia;
- ii. Estudos que permitam prever, a partir do teor foliar do Cd em fases fenológicas adequadas dessas espécies vegetais, o teor futuro desse metal nos órgãos comestíveis das plantas;
- iii. Estudos sobre o teor de Cd em determinados fertilizantes e o efeito que estes possam ter sobre a absorção deste elemento pelas culturas. Os conhecimentos obtidos permitirão estabelecer tecnologias de fertilização mais adequadas;

6. BIBLIOGRAFIA

- Abreu, C. A., Abreu, M. F. & Berton, R. S. (2002). Análise química de solo para metais pesados, in: Alvarez, V. H. (Ed), *Tópicos em Ciência do Solo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, Brasil2, p. 645-692.
- Abreu, C. A., Abreu, M. F., Raij, B. v. & Santos, W. R. (1995). Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. *Revista Brasileira De Ciencia Do Solo*, **19**: 163-168.
- Abreu, C. A., Lopes, A. S. & Santos, G. C. G. (2007). Micronutrientes, in: Novais, R. F., Alvarez, V. H., Fontes, R. L. F. et al (Ed), *Fertilidade do solo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, Brasil, p. 645-736 [ISBN 978-85-86504-08-2].
- Abreu, C. A., Raij, B. V., Abreu, M. F. & González, A. P. (2005). Routine soil testing to monitor heavy metals and boron in soils. *Scientia Agricola*, **62**(6): 564-571.
- ADEME & APCA (2005). *Dérogations relatives à la réglementation sur l'épandage des boues de stations d'épuration. Comment formuler une demande pour les sols à teneurs naturelles élevées en éléments traces métalliques? Guide Technique*, Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) & Chambre Permanente des Chambres d'Agriculture (APCA), Paris. J. Béraud & A. Bispo (Coordenadores). D. Baize, T. Sterckeman, A. Piquet, H. Ciesielski, J. Béraud & A. Bispo (autores), 142 pp <http://www.compensation-co2.fr/servlet/getBin?name=8954EE2974CE419520408D162DAFE3A51275308522733.pdf>.
- Aires, C. M. G. L. S. (2007). *Contribuição para o estudo da aplicação de subprodutos da indústria de extração de azeite em solos agrícolas. Efeito sobre alguns parâmetros químicos indicadores do estado de fertilidade do solo, o estado de nutrição e produtividade de algumas culturas*, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 226 pp Doutorado em Engenharia Agronómica.
- Alloway, B. J. (1997). The mobilization of trace elements in soils, in: Prost, R. (Ed), *Contaminated Soils. Proc. Third International Symposium on Biogeochemistry of Trace Elements*. INRA, Paris, Les Colloques, no. 85, p. 133-145.
- Almås, A. R. (2012). Email: Re: (...) Demand of info concerning Cd soil analysis 12-06-12, 7:50.
- Almås, A. R., Lofts, S., Mulder, J. & Tipping, E. (2007). Solubility of major cations and Cu, Zn and Cd in soil extracts of some contaminated agricultural soils near a zinc smelter in Norway: modelling with a multisurface extension of WHAM. *European Journal of Soil Science*, **58**(5): 1074-1086.
- Almås, A. R., Lombnaes, P., Sogn, T. A. & Mulder, J. (2006). Speciation of Cd and Zn in contaminated soils assessed by DGT-DIFS, and WHAM/Model VI in relation to uptake by spinach and ryegrass. *Chemosphere*, **62**(10): 1647-1655.
- Almås, A. R., McBride, M. B. & Singh, B. R. (2000). Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter. *Soil Science*, **165**(3): 250-259.
- Alvarenga, P., Goncalves, A. P., Fernandes, R. M., de Varennes, A., Duarte, E., Cunha-Queda, A. C. & Vallini, G. (2008a). Reclamation of a mine contaminated soil using biologically reactive organic matrices. *Waste Management & Research*, **26**: 1-11.

- Alvarenga, P., Goncalves, A. P., Fernandes, R. M., de Varennes, A., Vallini, G., Duarte, E. & Cunha-Queda, A. C. (2008b). Evaluation of composts and liming materials in the phytostabilization of a mine soil using perennial ryegrass. *Science of the Total Environment*, **406**(1-2): 43-56.
- Alvarenga, P., Goncalves, A. P., Fernandes, R. M., de Varennes, A., Vallini, G., Duarte, E. & Cunha-Queda, A. C. (2009). Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (I) Effects on soil chemical characteristics. *Chemosphere*, **74**(10): 1292-1300.
- Alvarenga, P., Palma, P., Goncalves, A. P., Baiao, N., Fernandes, R. M., de Varennes, A., Vallini, G., Duarte, E. & Cunha-Queda, A. C. (2008c). Assessment of chemical, biochemical and ecotoxicological aspects in a mine soil amended with sludge of either urban or industrial origin. *Chemosphere*, **72**(11): 1774-1781.
- Alvarenga, P., Palma, P., Goncalves, A. P., Fernandes, R. M., Cunha-Queda, A. C., Duarte, E. & Vallini, G. (2007). Evaluation of chemical and ecotoxicological characteristics of biodegradable organic residues for application to agricultural land. *Environment International*, **33**(4): 505-513.
- Alvarenga, P., Palma, P., Goncalves, A. P., Fernandes, R. M., de Varennes, A., Vallini, G., Duarte, E. & Cunha-Queda, A. C. (2008d). Evaluation of tests to assess the quality of mine-contaminated soils. *Environmental Geochemistry and Health*, **30**(2): 95-99.
- Alvarenga, P. M., Araujo, M. F. & Silva, J. A. L. (2004). Elemental uptake and root-leaves transfer in *Cistus ladanifer* L. growing in a contaminated pyrite mining area (Aljustrel-Portugal). *Water Air and Soil Pollution*, **152**(1-4): 81-96.
- Alvarenga, P. M. L. F., Gonçalves, A. P., Fernandes, R. M. C. S. C., de Varennes, A. P. A., Duarte, E. C. N. F. A., Vallini, G. & Cunha-Queda, C. F. (2008e). Effect of organic residues and liming materials on metal extraction from a mining-contaminated soil. *Bioremediation Journal*, **12**(2): 58-69.
- Amacher, M. C. (1996). Nickel, cadmium and lead, in: Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A. et al (Ed), *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America, Inc. & American Society of Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin, USA, SSSA Books Series no. 5, Vol. 3, p. 739-768.
- Andrews, P., Town, R. M. & Loganathan, P. (1996). Measurement of plant-available cadmium in New Zealand soils. *Australian Journal of Soil Research*, **34**(3): 441-452.
- ART & ACW (1998). *Méthodes de référence des stations de recherche Agroscope. Vol. 3. Analyse de terre pour l'appréciation des polluants (Polluants organiques et inorganiques)*, 2008, Station de Recherche Agroscope Reckenholz-Tänikon (ART) & Station de Recherche Agroscope Changins-Wädenswil (ACW), Zürich, pp.
- Aten, C. F. & Gupta, S. K. (1996). On heavy metals in soil: Rationalization of extractions by dilute salt solutions, comparison of the extracted concentrations with uptake by ryegrass and lettuce, and the possible influence of pyrophosphate on plant uptake. *Science of the Total Environment*, **178**(1-3): 45-53.
- BAFU (s.d.). [Overview of soil pollutant contents in Swiss soils (1990-1996)], http://www.bafu.admin.ch/bodenschutz/10161/10173/index.html?lang=en&download=NH_zLpZeg7t,Inp6I0NTU042I2Z6In1ad1Izn4Z2qZpnO2Yuq2Z6gpJCdfX1_gmym162epYbg2c_JjKbNoKSn6A; consultado em: [31/07/2012].
- Baize, D. (2006). [Les éléments traces métalliques (ETM) dans les sols], <http://www.denis-baize.fr/documents/POITIERS-Chap.1-Generalites.pdf>; consultado em: [31/07/2012].

- Baize, D. (2009a). Cadmium in soils and cereal grains after sewage-sludge application on French soils. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, **29**(1): 175-184.
- Baize, D. (2009b). Éléments traces dans les sols. Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles: définitions et utilités. *Courrier de l'Environnement de l'INRA*, **57**: 63-72.
- Baize, D., Bellanger, L. & Tomassone, R. (2009). Relationships between concentrations of trace metals in wheat grains and soil. *Agronomy for Sustainable Development*, **29**(2): 297-312.
- Baize, D., Deslais, W. & Saby, N. (2007). [Teneurs en huit éléments en traces (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) dans les sols agricoles en France. Résultats d'une collecte de données à l'échelon national. Rapport final], http://www.gissol.fr/programme/bdetm/_rapport_anademe/rapport/contents.php; consultado em: [31/07/2012].
- Baize, D., Mench, M., Sappin-Didier, V., Mocquot, B., Gomez, A., Proix, N. & Sterckeman, T. (2003). Phytodisponibilité des éléments traces métalliques dans les grains de blé. *Dossier de l'environnement de l'INRA*, (25): 45-62.
- BBodSchG (1998). Bundes-bodenschutzgesetz (German federal soil protection act - translation) dated 17 March 1998. *Bundesgesetzblatt*, I(16): 502-510.
- BBodSchV (1999). Bundes-bodenschutz- und altlastenverordnung (German federal soil protection and contaminated sites ordinance) dated 12 July 1999. *Bundesgesetzblatt*, I(36): 1554-1582.
- Bergkvist, P., Jarvis, N., Berggren, D. & Carlgren, K. (2003). Long-term effects of sewage sludge applications on soil properties, cadmium availability and distribution in arable soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **97**(1-3): 167-179.
- Bhattacharyya, M. H. (2009). Cadmium osteotoxicity in experimental animals: Mechanisms and relationship to human exposures. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **238**(3): 258-265.
- Bi, X., Ren, L., Gong, M., He, Y., Wang, L. & Ma, Z. (2010). Transfer of cadmium and lead from soil to mangoes in an uncontaminated area, Hainan Island, China. *Geoderma*, **155**(1-2): 115-120.
- Bingham, F. T., Page, A. L., Mahler, R. J. & Ganje, T. J. (1975). Growth and cadmium accumulation of plants grown on a soil treated with a cadmium-enriched sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, **4**(2): 207-211.
- Bjerre, G. K. & Schierup, H. H. (1985). Uptake of 6 heavy-metals by oat as influenced by soil type and additions of cadmium, lead, zinc and copper. *Plant and Soil*, **88**(1): 57-69.
- Blaser, P. & Zimmermann, S. (1993). Analytical problems in the determination of inorganic soil contaminants, in: Schulin, R. & et al. (Ed), *Soil monitoring. Early detection and surveying of soil contamination and degradation*. Birkhäuser Verlag, Basel, p. 201-218.
- Bodar, C. W. M., Pronk, M. E. J. & Sijm, D. T. H. M. (2005). The European Union risk assessment on zinc and zinc compounds: the process and the facts. *Integrated Environmental Assessment and Management*, **1**(4): 301-319.
- Bolan, N. S., Adriano, D. C., Mani, P. A. & Duraisamy, A. (2003). Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant and Soil*, **251**(2): 187-198.

- Bonten, L. T. C., Groenenberg, J. E., Weng, L. & van Riemsdijk, W. H. (2008). Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils. *Geoderma*, **146**(1-2): 303-310.
- Brady, N. (1990). *The nature and properties of soil*, 10th ed., MacMillan Publishing Company, New York, 621 pp [ISBN 0-02-313361-9].
- Browne, C. L., Wong, Y. M. & Buhler, D. R. (1984). A predictive model for the accumulation of cadmium by container-grown plants. *Journal of Environmental Quality*, **13**(2): 184-188.
- Brus, D. J., de Gruijter, J. J. & Romkens, P. (2005). Probabilistic quality standards for heavy metals in soil derived from quality standards in crops. *Geoderma*, **128**(3-4): 301-311.
- Brus, D. J., de Gruijter, J. J., Walvoort, D. J. J., de Vries, F., Bronswijk, J. J. B., Romkens, P. F. A. M. & de Vries, W. (2002). Mapping the probability of exceeding critical thresholds for cadmium concentrations in soils in the Netherlands. *Journal of Environmental Quality*, **31**(6): 1875-1884.
- Brus, D. J., Lamé, F. P. J. & Nieuwenhuis, R. H. (2009a). National baseline survey of soil quality in the Netherlands. *Environmental Pollution*, **157**(7): 2043-2052.
- Brus, D. J., Li, Z. B., Song, J., Koopmans, G. F., Temminghoff, E. J. M., Yin, X. B., Yao, C. X., Zhang, H. B., Luo, Y. M. & Japenga, J. (2009b). Predictions of spatially averaged cadmium contents in rice grains in the Fuyang Valley, PR China. *Journal of Environmental Quality*, **38**(3): 1126-1136.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Dell'Atti, A., Strisciullo, G. & Gagliano-Candela, R. (2010). Monitoring of total and bioavailable heavy metals concentration in agricultural soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, **168**(1-4): 547-560.
- Butler, O. T., Cairns, W. R. L., Cook, J. M. & Davidson, C. M. (2010). Atomic spectrometry update. Environmental analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **25**(2): 103-141.
- Cancela, R. C., de Abreu, C. A. & Paz-Gonzalez, A. (2002). DTPA and Mehlich-3 micronutrient extractability in natural soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **33**(15-18): 2879-2893.
- Chapman, H. D. (1965). Total exchangeable bases, in: Black, C. A., Evans, D. D., White, J. L. *et al* (Ed), *Methods of soil analysis, Part 2. - Chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin, USA, Series Agronomy nº 9, p. 902-904.
- Chaudri, A., McGrath, S., Gibbs, P., Chambers, B., Carlton-Smith, C., Godley, A., Bacon, J., Campbell, C. & Aitken, M. (2007). Cadmium availability to wheat grain in soils treated with sewage sludge or metal salts. *Chemosphere*, **66**(8): 1415-1423.
- Chaudri, A. M., Allain, C. M. G., Badawy, S. H., Adams, M. L., McGrath, S. P. & Chambers, B. J. (2001). Cadmium content of wheat grain from a long-term field experiment with sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, **30**(5): 1575-1580.
- Cieslinski, G., Van Rees, K. C. J., Szmigielska, A. M., Krishnamurti, G. S. R. & Huang, P. M. (1998). Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. *Plant and Soil*, **203**(1): 109-117.
- Clemens, S. (2006). Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, **88**(11): 1707-1719.
- CNA (1984). *Portugal. Atlas do Ambiente. Nota explicativa III.2. Acidez e alcalinidade dos solos*, Comissão Nacional do Ambiente, Lisboa, 22 pp <http://sniamb.apambiente.pt/webatlas/>.

- Cordovil, C. M. S., Coutinho, J. F. & Neto, M. M. P. M. (1999). Effect of lime on Cd and Pb uptake by sudangrass, in: Wenzel, W. W., Adriano, D. C., Alloway, B. et al (Ed), *Proceedings of the Extended Abstracts from the 5th International Conference on the Biogeochemistry of trace elements*, Viena, Austria, International Society for Trace Element Research, p. 548–549.
- Cornelis, R., Crews, H., Donard, O. F. X., Ebdon, L. & Quevauviller, P. (2001). Trends in certified reference materials for the speciation of trace elements. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**(2-3): 120-125.
- Cornu, J. Y. & Denaix, L. (2006). Prediction of zinc and cadmium phytoavailability within a contaminated agricultural site using DGT. *Environmental Chemistry*, **3**(1): 61-64.
- Costa, J. B. (1973). *Caracterização e constituição do solo*, 3.^a Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 527 pp.
- Coullery, P. (1997). Gestion des sols faiblement pollués par des métaux lourds. *Revue Suisse d'Agriculture*, **29**(6): 299-305.
- Coutinho, J. F. (1989). *Acidez do solo e toxicidade do alumínio. Calibração de métodos de avaliação da necessidade em cal*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 709 pp Tese de Doutoramento.
- D.M. (1999). *Decreto Ministeriale del 13 settembre 1999 Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo"*, Ministero dell'Economia e delle Finanze, Roma, Itália, 162 pp http://areedismesse.voli.bs.it/Allegati/Rilievi_chimici/DM%2013-09-1999.pdf.
- D.M. (2002). *Decreto Ministeriale del 25 marzo 2002 "Rettifiche al decreto ministeriale 13 settembre 1999"*, Ministero dell'Economia e delle Finanze, Roma, Itália, 13 pp.
- da Cunha, K. P. V., do Nascimento, C. W. A., Pimentel, R. M. D., Accioly, A. M. D. & da Silva, A. J. (2008). Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. *Revista Brasileira De Ciencia Do Solo*, **32**(3): 1319-1328.
- DalCorso, G., Farinati, S., Maistri, S. & Furini, A. (2008). How plants cope with cadmium: Staking all on metabolism and gene expression. *Journal of Integrative Plant Biology*, **50**(10): 1268-1280.
- Datta, S. P. & Young, S. D. (2005). Predicting metal uptake and risk to the human food chain from leaf vegetables grown on soils amended by long-term application of sewage sludge. *Water Air and Soil Pollution*, **163**(1-4): 119-136.
- Davidson, C. M., Duncan, A. L., Littlejohn, D., Ure, A. M. & Garden, L. M. (1998). A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta*, **363**(1): 45-55.
- Davies, B. E. (1992). Interrelationships between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead and zinc from contaminated soils by Radish (*Raphanus sativus* L.). *Water Air and Soil Pollution*, **63**(3-4): 331-342.
- Davison, W. & Zhang, H. (2012). Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) - back to basics. *Environmental Chemistry*, **9**(1): 1-13.
- de Groot, A. C., Peijnenburg, W. J. G. M., van den Hoop, M. A. G. T., Ritsema, R. & van Veen, R. P. M. (1998). *Heavy metals in Dutch field soils: an experimental and theoretical study on equilibrium partitioning*, Dutch National Institute of Public Health and the Environment

- (RIVM), Bilthoven, The Netherlands, 46 pp Report no. 607220001 <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/607220001.html>.
- de Livera, J., McLaughlin, M. J., Hettiarachchi, G. M., Kirby, J. K. & Beak, D. G. (2011). Cadmium solubility in paddy soils: Effects of soil oxidation, metal sulfides and competitive ions. *Science of The Total Environment*, **409**(8): 1489-1497.
- de Varennes, A., Qu, G., Cordovil, C. & Goncalves, P. (2011). Soil quality indicators response to application of hydrophilic polymers to a soil from a sulfide mine. *Journal of Hazardous Materials*, **192**(3): 1836-1841.
- de Vos, B. & Cools, N. (2011). *Second European forest soil condition report. Volume I: Results of the BioSoil soil survey*, INBO - Research Institute for Nature and Forest, Bruxelles, 359 pp, Report nº INBO.R.2011.35 [ISSN 1782-9054] <http://www.inbo.be/docupload/4701.pdf>.
- de Vries, W., Curlik, J., Muranyi, A., Alloway, B. & Groenenberg, B. J. (2005a). Assessment of relationships between total and reactive concentrations of cadmium, copper, lead and zinc in Hungarian and Slovakian soils. *Ekologia-Bratislava*, **24**(2): 152-169.
- de Vries, W., Lofts, S., Tipping, E., Meili, M., Groenenberg, J. E. & Schutze, G. (2007a). Impact of soil properties on critical concentrations of cadmium, lead, copper, zinc, and mercury in soil and soil solution in view of ecotoxicological effects. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **191**: 47-89.
- de Vries, W., McLaughlin, M. J. & Groenenberg, J. E. (2011). Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium for Australian soils. *Environmental Pollution*, **159**(12): 3583-3594.
- de Vries, W., Romkens, P. & Schutze, G. (2007b). Critical soil concentrations of cadmium, lead, and mercury in view of health effects on humans and animals. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **191**: 91-130.
- de Vries, W., Schutze, G., Lofts, S., Tipping, E., Meili, M., Römkens, P. F. A. M. & Groenenberg, J. E. (2005b). *Calculation of critical loads for cadmium, lead and mercury. Background document to a mapping manual on critical Loads of cadmium, lead and mercury*, Alterra, Wageningen, The Netherlands, 143 pp Alterra Report no. 1104 [ISSN 1566-7197] http://www.rivm.nl/thema/images/report1104.agcimg37x1cd_tcm61-48404.pdf.
- DEFRA & Environment-Agency (2002). *Soil guideline values for cadmium contamination*, Department for Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA) & Environment Agency, Bristol, Reino Unido, 15 pp [ISBN 1 857 05738 4] <http://www.environment-agency.gov.uk/clea>.
- Degryse, F., Smolders, E. & Merckx, R. (2006). Labile Cd complexes increase Cd availability to plants. *Environmental Science & Technology*, **40**(3): 830-836.
- Dias, R. M. S., Sempiterno, C. M. & Farropas, L. (2010). Efeito da moenda fina das amostras de terra na determinação dos teores de azoto total e carbono total e orgânico. *Revista de Ciências Agrárias*, **XXXIII**(1): 88-95.
- Dias, R. M. S., Simões, A. M. O., Soveral-Dias, J. C., Oliveira, R., Rodrigues, P. C. & Santos, F. d. (2007). Metais pesados em solos com ocupação agrícola em Portugal. Cádmio, cobre, níquel e zinco nas camadas 0-20 e 20-40cm do solo. *Revista de Ciências Agrárias*, **XXX**(2): 358-368.
- Dias, R. M. S., Simões, A. M. & Soveral Dias, J. C. (2002). Efeito do grau de moenda na determinação dos teores 'totais' de metais pesados do solo. *Revista de Ciências Agrárias*, **XXV**(3/4): 150-156.

- Díez, M., Simón, M., Martín, F., Dorronsoro, C., García, I. & Van Gestel, C. A. M. (2009). Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment. *Science of The Total Environment*, **407**(16): 4622-4632.
- Donohue, S. J., Ed. (1992). *Reference soil and media diagnostic procedures for the Southern Region of the United States*. Southern Cooperative Series Bull. no. 374. Virginia Agricultural Experiment Station / Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA, 48 pp <http://www.clemson.edu/agsrvlb/sera6/bulletinNo.374.pdf>.
- Dzombak, D. A. & Morel, F. M. M. (1990). *Surface complexation modeling: Hydrous Ferric Oxide*, Wiley, New York, 393 pp.
- EC-DGHCP (2004). *SCOOP Report of task 3.2.11: "Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States"*, European Commission - Directorate-General Health and Consumer Protection, 125 pp http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/scoop_3-2-11_heavy_metals_report_en.pdf.
- EC-JRC-IHCP (2007). *European Union risk assessment report. Cadmium oxide and cadmium metal - Part 1 - Environment.*, European Commission's Joint Research Centre (EC-JRC) / Institute for Health and Consumer Protection (IHCP), Ispra, Italia, 638 pp EU 22919 EN <http://bookshop.europa.eu/en/european-union-risk-assessment-report-pbLBNA22919/>.
- EC-JRC-IHCP (2010). *European Union risk assessment report - Zinc metal. Part I - Environment*, European Commission's Joint Research Centre (EC-JRC) / Institute for Health and Consumer Protection (IHCP), Ispra, Italia, 695 pp [ISBN 978-92-79-17540-4] <http://bookshop.europa.eu/en/risk-assessment-pbLBNA24587/>.
- EFSA-CONTAM (2011). Statement on tolerable weekly intake for cadmium. *EFSA Journal*, **9**(2): 1975.
- Egli, M., Sartori, G., Mirabella, A., Giacciai, D., Favilli, F., Scherrer, D., Krebs, R. & Delbos, E. (2010). The influence of weathering and organic matter on heavy metals lability in silicatic, Alpine soils. *Science of The Total Environment*, **408**(4): 931-946.
- Elrashidi, M. A., Mays, M. D. & Lee, C. W. (2003). Assessment of Mehlich3 and ammonium bicarbonate-DTPA extraction for simultaneous measurement of fifteen elements in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **34**(19-20): 2817-2838.
- Elzinga, E. J., van Grinsven, J. J. M. & Swartjes, F. A. (1999). General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. *European Journal of Soil Science*, **50**(1): 139-149.
- EPS & FSCC (2006). Part IIIa: Sampling and analysis of soil, in: ICP-Forests (Ed), *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*. UN-ECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution / International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP Forests), Hamburg, Germany, 130 pp [Elaborated by Expert Panel on Soil & Forest Soil Co-ordinating Centre, Research Institute for Nature and Forest], [http://www.icp-forests.org/pdf/Chapt_3a_2006\(1\).pdf](http://www.icp-forests.org/pdf/Chapt_3a_2006(1).pdf).
- Ernstberger, H., Davison, W., Zhang, H., Tye, A. & Young, S. (2002). Measurement and dynamic modeling of trace metal mobilization in soils using DGT and DIFS. *Environmental Science & Technology*, **36**(3): 349-354.
- Ernstberger, H., Zhang, H., Tye, A., Young, S. & Davison, W. (2005). Desorption kinetics of Cd, Zn, and Ni measured in soils by DGT. *Environmental Science & Technology*, **39**(6): 1591-1597.

- Errecalde, M. F., Boluda, R., Lagarda, M. J. & Farré, R. (1991). Indices de contaminacion por metales pesados en suelo de cultivo intensivo: aplicacion en la comarca de l'Horta (Valencia). *Suelo Y Planta*, **1**: 483-494.
- Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K. & Wood, W. (2007). Framework for metals risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **68**(2): 145-227.
- FAO (2006). *Guidelines for soil description*, 4th ed., Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome, 97 pp [ISBN 92-5-105521-1] ftp://ftp.fao.org/agl/agll/docs/guidel_soil_descr.pdf.
- FAO, ISRIC & IUSS (2006). *World reference base for soil resources 2006*, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Roma, 128 pp World Soil Resources Reports 103 [ISBN 92-5-105511-4] <ftp://ftp.fao.org/agl/agll/docs/wsrr103e.pdf>.
- FAO & WHO (2010). *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Seventy-third meeting, Geneva, 8–17 June 2010. Summary and Conclusions.*, Food and Agriculture Organisation & World Health Organization, Geneva, Suíça, 17 pp <http://www.fao.org/ag/agn/agns/jecfa/JECFA73%20Summary%20Report%20Final.pdf>.
- Feng, M. H., Shan, X. Q., Zhang, S. Z. & Wen, B. (2005). A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl_2 , and NaNO_3 extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution*, **137**(2): 231-240.
- Fernandes, M. L., Abreu, M. M., Calouro, F. & Vaz, M. C. (1999). Effect of liming and cadmium application in an acid soil on cadmium availability to sudangrass. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **30**(7-8): 1051-1062.
- Ferreira, M. M. S. I. (2004). *Dados geoquímicos de base de solos de Portugal continental, utilizando amostragem de baixa densidade*, Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Aveiro, 285 pp Tese de Doutoramento em Geociências.
- Filep, T., Rekasi, M., Kadar, I. & Kovacs, A. (2009). Cadmium and chromium fractions on different soils as affected by communal sewage sludge loads. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **40**(1-6): 303-312.
- Fischerová, Z., Szakova, J., Pavlikova, D. & Tlustos, P. (2005). The application of diffusive gradient technique (DGT) for assessment of changes in Cd, Pb, and Zn mobility in rhizosphere. *Plant Soil and Environment*, **51**(12): 532-538.
- Fontes, R. L. F., Pereira, J. M. N., Neves, J. C. L. & Fontes, M. P. F. (2008). Cadmium, lead, copper, zinc, and nickel in lettuce and dry beans as related to Mehlich-3 extraction in three Brazilian latossols. *Journal of Plant Nutrition*, **31**(5): 884-901.
- Fraser, S. M., Ure, A. M., Mitchell, M. C. & West, T. S. (1986). Determination of cadmium in calcium-chloride extracts of soils by atom-trapping atomic-absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **1**(1): 19-21.
- Gavlak, R., Horneck, D., Miller, R. O. & Kotuby-Amacher, J., Eds. (2003). *Soil, plant and water reference methods for the Western Region*. WCC-103 Publication, pp http://cropandsoil.oregonstate.edu/wera103/soil_methods.
- Gerritse, R. G. & Van Driel, W. (1984). The relationship between adsorption of trace-metals, organic-matter, and pH in temperate soils. *Journal of Environmental Quality*, **13**(2): 197-204.

- Gerritse, R. G., van Driel, W., Smilde, K. W. & van Luit, B. (1983). Uptake of heavy metals by crops in relation to their concentrations in the soil solution. *Plant and Soil*, **75**: 393-404.
- GisSol (2011). *L'état des sols de France*, Groupement d'intérêt scientifique sur les sols, 188 pp http://www.gissol.fr/RESF/Rapport_BD.pdf.
- Golia, E. E., Dimirkou, A. & Floras, S. A. (2009a). Monitoring the variability of nitrogen and cadmium concentrations in soils and irrigation water in the Almyros area of Central Greece. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **40**(1): 376 - 390.
- Golia, E. E., Dimirkou, A. & Mitsios, I. K. (2007). Accumulation of metals on tobacco leaves (Primings) grown in an agricultural area in relation to soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **79**(2): 158-162.
- Golia, E. E., Dimirkou, A. & Mitsios, I. K. (2009b). Heavy-metal concentration in tobacco leaves in relation to their available soil fractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **40**(1-6): 106-120.
- Gooddy, D. C., Shand, P., Kinniburgh, D. G. & Vanriemsdijk, W. H. (1995). Field-based partition-coefficients for trace-elements in soil solutions. *European Journal of Soil Science*, **46**(2): 265-285.
- Goulding, K. W. T. & Blake, L. (1998). Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **67**: 135-144.
- Gray, C. W., McLaren, R. G., Roberts, A. H. C. & Condon, L. M. (1999). Cadmium phytoavailability in some New Zealand soils. *Australian Journal of Soil Research*, **37**(3): 461-477.
- Groenenberg, J. E., Dijkstra, J. J., Bonten, L. T. C., de Vries, W. & Comans, R. N. J. (2012). Evaluation of the performance and limitations of empirical partition-relations and process based multisurface models to predict trace element solubility in soils. *Environmental Pollution*, **166**(0): 98-107.
- Groenenberg, J. E., Romkens, P. F. A. M., Comans, R. N. J., Luster, J., Pampura, T., Shotbolt, L., Tipping, E. & de Vries, W. (2010). Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: derivation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data. *European Journal of Soil Science*, **61**(1): 58-73.
- Gryschko, R., Kuhnle, R., Terytze, K., Breuer, J. & Stahr, K. (2005). Soil extraction of readily soluble heavy metals and As with 1 M NH_4NO_3 -solution - Evaluation of DIN 19730. *Journal of Soils and Sediments*, **5**(2): 101-106.
- Gupta, S. K. & Aten, C. (1993). Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple-model to predict the biological relevance of heavy-metal concentrations in contaminated soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **51**(1-4): 25-46.
- Gupta, S. K., Stadelmann, F. X., Hani, H. & Rudaz, A. (1984). Interrelation of Cd-ion concentrations and the growth and activities of microorganisms in 2 growth media. *Toxicological & Environmental Chemistry*, **8**(2-3): 173-184.
- Hall, G. E. M., MacLaurin, A. I. & Garrett, R. G. (1998). Assessment of the 1 M NH_4NO_3 extraction protocol to identify mobile forms of Cd in soils. *Journal of Geochemical Exploration*, **64**(1-3): 153-159.

- Hämmann, M. & Gupta, S. K. (1998). *Derivation of trigger and clean-up values for inorganic pollutants in the soil*, Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL), Bern, Switzerland, 105 pp Environmental Documentation n°83, Soil.
- Hamon, R. E., McLaughlin, M. J., Naidu, R. & Correll, R. (1998). Long-term changes in cadmium bioavailability in soil. *Environmental Science & Technology*, **32**(23): 3699-3703.
- Häni, H. & Gupta, S. (1983). Total and biorelevant heavy metal contents and their usefulness in establishing limiting values in soils, in: Davis, R. D., Hucker, G. & L'Hermite, P. (Ed), *Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 121-129 [ISBN 978-90-277-1586-9].
- Haq, A. U., Bates, T. E. & Soon, Y. K. (1980). Comparison of extractants for plant-available Zn, Cd, Ni and Cu in contaminated soils. *Soil Science Society of America Journal*, **44**: 772-777.
- Hart, J. J., Welch, R. M., Norvell, W. A. & Kochian, L. V. (2006). Characterization of cadmium uptake, translocation and storage in near-isogenic lines of durum wheat that differ in grain cadmium concentration. *New Phytologist*, **172**(2): 261-271.
- Hatakka, T., Mäkelä-Kurtto, R., Tarvainen, T., Laakso, P., Laitonen, A. & Euroola, M. (2007). *Trace elements in top- and subsoil on selected crop and dairy farms in Finland in 2004*, MTT Agrifood Research Finland, Joikioinen, Finlandia, 80 pp Agrifood Research Reports 108 <http://www.mtt.fi/met/pdf/met108.pdf>.
- He, Q. B. & Singh, B. R. (1994a). Crop uptake of cadmium from phosphorus fertilizers .1. Yield and cadmium content. *Water Air and Soil Pollution*, **74**(3-4): 251-265.
- He, Q. B. & Singh, B. R. (1994b). Crop uptake of cadmium from phosphorus fertilizers .2. Relationship with extractable soil cadmium. *Water Air and Soil Pollution*, **74**(3-4): 267-280.
- Hendrickson, L. L. & Corey, R. B. (1981). Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. *Soil Science*, **131**(3): 163-171.
- Hinesly, T. D., Jones, R. L., Ziegler, E. L. & Tyler, J. J. (1977). Effects of annual and accumulative applications of sewage sludge on assimilation of zinc and cadmium by corn (*Zea mays* L.). *Environmental Science & Technology*, **11**(2): 182-188.
- Ho, T. L. T. & Egashira, K. (2001). Solid/solution ratio on extraction of heavy metals by dilute acids from agricultural soils and river sediments in Hanoi, Vietnam. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **32**(5-6): 643-660.
- Hoenig, M. (2001). Preparation steps in environmental trace element analysis - facts and traps. *Talanta*, **54**(6): 1021-1038.
- Holm, P. E., Christensen, T. H., Lorenz, S. E., Hamon, R. E., Domingues, H. C., Sequeira, E. M. & McGrath, S. P. (1998). Measured soil water concentrations of cadmium and zinc in plant pots and estimated leaching outflows from contaminated soils. *Water Air and Soil Pollution*, **102**(1-2): 105-115.
- Holmgren, G. G. S., Meyer, M. W., Chaney, R. L. & Daniels, R. B. (1993). Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States. *Journal of Environmental Quality*, **22**: 335-348.
- Hooda, P. S., Zhang, H., Davison, W. & Edwards, A. C. (1999). Measuring bioavailable trace metals by diffusive gradients in thin films (DGT): soil moisture effects on its performance in soils. *European Journal of Soil Science*, **50**(2): 285-294.

- Houba, V. J. G., Chardon, W. J. & Roelse, K. (1993). Influence of grinding of soil on apparent chemical composition. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **24**(13-14): 1591-1602.
- Houba, V. J. G., Lexmond, T. M., Novozamsky, I. & van der Lee, J. J. (1996a). State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Science of the Total Environment*, **178**(1-3): 21-28.
- Houba, V. J. G. & Novozamsky, I. (1998). Influence of storage time and temperature of air-dried soils on pH and extractable nutrients using 0.01 mol/L CaCl₂. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **360**(3-4): 362-365.
- Houba, V. J. G., Novozamsky, I., Lexmond, T. M. & van der Lee, J. J. (1990). Applicability of 0,01M CaCl₂ as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **21**(19&20): 2281-2290.
- Houba, V. J. G., Novozamsky, I. & van der Lee, J. J. (1996b). Quality aspects in laboratories for soil and plant analysis. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **27**(3-4): 327-348.
- Houba, V. J. G. & Temminghoff, E. J. M. (1999). Behavior of phosphate in soil extracts using weak unbuffered extracting solutions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **30**(9-10): 1367-1370.
- Houba, V. J. G., Temminghoff, E. J. M., Gaikhorst, G. A. & van Vark, W. (2000). Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **31**(9-10): 1299-1396.
- Hoyt, P. B. & Nyborg, M. (1971a). Toxic metals in acid soil: II. Estimation of plant-available manganese. *Soil Science Society of America Proceedings*, **35**: 241-244.
- Hoyt, P. B. & Nyborg, M. (1971b). Toxic metals in acid soil: I. Estimation of plant-available aluminium. *Soil Science Society of America Proceedings*, **35**: 236-240.
- Huynh, T. T., Zhang, H., Laidlaw, W. S., Singh, B. & Baker, A. J. M. (2010). Plant-induced changes in the bioavailability of heavy metals in soil and biosolids assessed by DGT measurements. *Journal of Soils and Sediments*, **10**(6): 1131-1141.
- Inácio, M., Pereira, V. & Pinto, M. (2008). The soil geochemical atlas of Portugal: Overview and applications. *Journal of Geochemical Exploration*, **98**(1-2): 22-33.
- Ingwersen, J. & Streck, T. (2005). A regional-scale study on the crop uptake of cadmium from sandy soils: Measurement and modeling. *Journal of Environmental Quality*, **34**(3): 1026-1035.
- Ingwersen, J., Streck, T., Utermann, J. & Richter, J. (2000). Ground water preservation by soil protection: Determination of tolerable total Cd contents and Cd breakthrough times. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, **163**(1): 31-40.
- INIAP-LQARS (2006). *Manual de fertilização das culturas*, Instituto Nacional de Investigação Agrária e das Pescas / Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Lisboa, 282 pp [ISBN 978-989-95131-0-5].
- INIAP-LQARS & DGRF (2007). *Normas de colheita de amostras de terra nas Estações de Nível I*, Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva & Direcção Geral dos Recursos Florestais, Lisboa, 17 pp BioSoil demonstration Project.

IRMM (2012). Email: Re: search for BCR 600 soil reference material 12-05-14 9:42.

ISO 10390:1994 - *Soil quality - Determination of pH*, International Organization for Standardization, Geneva, 7 pp.

ISO 10390:2005 - *Soil quality - Determination of pH*, International Organization for Standardization, Geneva, 7 pp.

ISO 10693:1995 - *Soil quality - Determination of carbonate content - Volumetric method*, International Organization for Standardization, Geneva, 7 pp.

ISO 10694:1995 - *Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)*, International Organization for Standardization, Geneva, 7 pp.

ISO 11047:1998 - *Soil quality - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods*, International Organization for Standardization, Geneva, 18 pp.

ISO 11074:2005 - *Soil quality - Vocabulary*, International Organization for Standardization, Geneva, 83 pp.

ISO 11260:1994 - *Soil quality - Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution*, International Organization for Standardization, Geneva, 10 pp.

ISO 11277:1998 - *Soil quality - Determination of particle size distribution in mineral soil material - Method by sieving and sedimentation*, International Organization for Standardization, Geneva, 30 pp.

ISO 11464:2006 - *Soil quality - Pretreatment of samples for physico-chemical analysis*, International Organization for Standardization, Geneva, 11 pp.

ISO 11465:1993 - *Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis -- Gravimetric method*, International Organization for Standardization, Geneva, 3 pp.

ISO 11466:1995 - *Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia*, International Organization for Standardization, Geneva, 6 pp.

ISO 13878:1998 - *Soil quality - Determination of total nitrogen content by dry combustion ("elemental analysis")*, International Organization for Standardization, Geneva, 5 pp.

ISO 14870:2001 - *Soil quality - Extraction of trace elements by buffered DTPA solution*, International Organization for Standardization, Geneva, 4 pp.

ISO 17402:2008 - *Soil quality - Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials*, International Organization for Standardization, Geneva, 35 pp.

ISO/CD 17586 - *Soil quality -- Assessment of the bioavailability - Extraction of metals using 0,43 mol/l nitric acid solution*, International Organization for Standardization, Geneva (em desenvolvimento).

ISO 18512:2007 - *Soil quality - Guidance on long and short term storage of soil samples*, International Organization for Standardization, Geneva, 16 pp.

ISO 19258:2005 - *Soil quality - Guidance on the determination of background values*, International Organization for Standardization, Geneva, 24 pp.

- ISO 19730:2008 - *Soil quality - Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution*, International Organization for Standardization, Geneva, 10 pp.
- ISO/TS 21268-3:2007 *Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Part 3: Up-flow percolation test*, International Organization for Standardization, Geneva, 18 pp.
- IUSS-Working-Group (2006). *World reference base for soil resources 2006*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 128 pp World Soil Resources Reports No. 103 [ISBN 92-5-105511-4] <ftp://ftp.fao.org/agl/agll/docs/wsr103e.pdf>.
- Ivezic, V., Almås, A. R. & Singh, B. R. (2012). Predicting the solubility of Cd, Cu, Pb and Zn in uncontaminated Croatian soils under different land uses by applying established regression models. *Geoderma*, **170**: 89-95.
- Jackson, A. P. & Alloway, B. J. (1991a). The bioavailability of cadmium to lettuces and cabbages in soils previously treated with sewage sludges. *Plant and Soil*, **132**: 179-186.
- Jackson, A. P. & Alloway, B. J. (1991b). The transfer of cadmium from sewage-sludge amended soils into the edible components of food crops. *Water Air and Soil Pollution*, **57-8**: 873-881.
- Jensen, J., Bak, J. & Larsen, M. M. (1996). *Tungmetaller i danske jorder*, Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Silkeborg, Denmark, Tema-rapport fra DMU 1996/4, 37 pp [ISBN 87-7772-235-3] http://www2.dmu.dk/1_viden/2_publicationer/3_temaraapporter/rapporter/87-7772-235-3.pdf.
- John, M. K. (1972). Uptake of soil-applied cadmium and its distribution in radishes. *Canadian Journal of Plant Science*, **52**(5): 715-&.
- John, M. K., Vanlaerh.Cj & Chuah, H. H. (1972a). Cadmium contamination of soil and its uptake by oats. *Environmental Science & Technology*, **6**(6): 555-&.
- John, M. K., Vanlaerh.Cj & Chuah, H. H. (1972b). Factors affecting plant uptake and phytotoxicity of cadmium added to soils. *Environmental Science & Technology*, **6**(12): 1005-1009.
- Jolivet, C., Boulonne, L. & Ratié, C. (2006). *Manuel du Réseau de Mesures de la Qualité des Sols*, 2006, Unité InfoSol, INRA Orléans, Orléans, França, 190 pp http://www.gissol.fr/programme/rmq/RMQS_manuel_31032006.pdf.
- Jones, K. C. & Johnston, A. E. (1989). Cadmium in cereal grain and herbage from long-term experimental plots at Rothamsted, UK. *Environmental Pollution*, **57**(3): 199-216.
- Jones, R. L., Hinesly, T. D. & Ziegler, E. L. (1973). Cadmium content of soybeans grown in sewage-sludge amended soil. *Journal of Environmental Quality*, **2**(3): 351-353.
- Jones, R. L., Hinesly, T. D., Ziegler, E. L. & Tyler, J. J. (1975). Cadmium and zinc contents of corn leaf and grain produced by sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality*, **4**(4): 509-514.
- Jordão, P. V., Calouro, F., Duarte, L., Vivente, A., Simões, A. M. & Soveral-Dias, J. C. (2005). Aplicação de azoto e boro a um pomar de pereiras da cv. Rocha instalado num fluvisso solo éutrico da região do Oeste. I - Efeito sobre alguns parâmetros de fertilidade do solo. *Revista de Ciências Agrárias*, **XXVIII**(2): 228-233.
- Kabata-Pendias, A. (2001). *Trace elements in soils and plants*, 3rd ed., CRC Press LLC, Boca-Raton, Florida, EUA, 413 pp [ISBN 0-8493-1575].

- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma*, **122**(2-4): 143-149.
- Kahru, A., Ivask, A., Kasemets, K., Pollumaa, L., Kurvet, I., Francois, M. & Dubourguier, H. C. (2005). Biotests and biosensors in ecotoxicological risk assessment of field soils polluted with zinc, lead, and cadmium. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **24** (11): 2973-2982, **24**(11): 2973-2982.
- Kalis, E. J. J., Temminghoff, E. J. M., Weng, L. P. & Van Riemsdijk, W. H. (2006). Effects of humic acid and competing cations on metal uptake by *Lolium perenne*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **25**(3): 702-711.
- Keller, C., Marchetti, M., Rossi, L. & Lugon-Moulin, N. (2005). Reduction of cadmium availability to tobacco (*Nicotiana tabacum*) plants using soil amendments in low cadmium-contaminated agricultural soils: a pot experiment. *Plant and Soil*, **276**(1-2): 69-84.
- Keller, T. & Desaulles, A. (2001). *Böden der Schweiz - Schadstoffgehalte und orientierungswerte (1990-1996)*, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Berna, Suíça, Umwelt-Materialien Nr. 139, 115 pp.
- Kevvai, L., Kevvai, T. & Sippola, J. (1997). Soil extractants used in Estonia and Finland, their extraction power, and suitability for testing Estonian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **28**(3-5): 197-203.
- Kim, K. H. & Kim, S. H. (1999). Heavy metal pollution of agricultural soils in central regions of Korea. *Water Air and Soil Pollution*, **111**(1-4): 109-122.
- Kinniburgh, D. G., van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., Borkovec, M., Benedetti, M. F. & Avena, M. J. (1999). Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **151**(1-2): 147-166.
- Kirkham, M. B. (2006). Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. *Geoderma*, **137**(1-2): 19-32.
- Kobza, J. (2002). Heavy metal pollution in soils and plants in conditions of Slovakia, in: Lynch, J. M., Schepers, J. S. & Ünver, I. (Ed), *Innovative soil-plant systems for sustainable agricultural practices*, Izmir, Turkey, OECD & Tübitak (The Scientific and Technical Research Council of Turkey), p. 264-276.
- Kobza, J. (2005). Soil and plant pollution by potentially toxic elements in Slovakia. *Plant Soil and Environment*, **51**(6): 243-248.
- Koopmans, G. F. & Groenenberg, J. E. (2011). Effects of soil oven-drying on concentrations and speciation of trace metals and dissolved organic matter in soil solution extracts of sandy soils. *Geoderma*, **161**(3-4): 147-158.
- Kovariková, V., Docekalova, H., Docekal, B. & Podborska, M. (2007). Use of the diffusive gradients in thin films technique (DGT) with various diffusive gels for characterization of sewage sludge-contaminated soils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **389**(7-8): 2303-2311.
- Krishnamurti, G. S. R., Huang, P. M., Vanrees, K. C. J., Kozak, L. M. & Rostad, H. P. W. (1995a). A new soil test method for the determination of plant-available cadmium in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **26**(17-18): 2857-2867.

- Krishnamurti, G. S. R., Huang, P. M., Vanrees, K. C. J., Kozak, L. M. & Rostad, H. P. W. (1995b). Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst*, **120**(3): 659-665.
- Krishnamurti, G. S. R., Smith, L. H. & Naidu, R. (2000). Method for assessing plant-available cadmium in soils. *Australian Journal of Soil Research*, **38**(4): 823-836.
- LABO (2003). *Hintergrundwerte für anorganische und organische stoffe in böden [Background levels of inorganic and organic substances in soils]*, Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (Federal-State Working Group on Soil Protection - LABO), 170 pp Doc principal: http://www.labo-deutschland.de/documents/LABO-HGW-Text_4e3.pdf; anexo: http://www.labo-deutschland.de/documents/LABO-HGW-Anhang_340.pdf.
- Lakanen, E. & Erviö, R. (1971). A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agr. Fenn.*, **123**: 223-232.
- Lambert, J. J., Daroussin, J., Eimberck, M., Le Bas, C., Jamagne, M., King, D. & Montanarella, L. (2003). *Soil geographical database for Eurasia & the Mediterranean: Instructions guide for elaboration at scale 1:1,000,000, Version 4.0*, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 58 pp EUR 20422 EN. European Soil Bureau Research Report no. 8.
- Lambert, R., Grant, C. & Sauvé, S. (2007). Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers. *Science of The Total Environment*, **378**(3): 293-305.
- Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H. & Proix, N. (1996). Suitability of chemical extraction to assess risks of toxicity induced by soil trace metal bioavailability. *Agronomie*, **16**(4): 201-215.
- Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H. & Proix, N. (1998). Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. *Journal of Environmental Quality*, **27**(3): 584-590.
- Lehoczky, E., Marth, P., Szabados, I., Palkovics, M. & Lukacs, P. (2000). Influence of soil factors on the accumulation of cadmium by lettuce. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **31**(11-14): 2425-2431.
- Lehto, N. J., Davison, W., Zhang, H. & Tych, W. (2006a). Analysis of micro-nutrient behaviour in the rhizosphere using a DGT parameterised dynamic plant uptake model. *Plant and Soil*, **282**(1-2): 227-238.
- Lehto, N. J., Davison, W., Zhang, H. & Tych, W. (2006b). Theoretical comparison of how soil processes affect uptake of metals by diffusive gradients in thinfilms and plants. *Journal of Environmental Quality*, **35**(5): 1903-1913.
- Lindsay, W. L. & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn and Cu. *Soil Science Society of America Journal*, **42**(3): 421-428.
- Lopareva-Pohu, A., Pourrut, B., Waterlot, C., Garçon, G., Bidar, G., Pruvot, C., Shirali, P. & Douay, F. (2011). Assessment of fly ash-aided phytostabilisation of highly contaminated soils after an 8-year field trial: Part 1. Influence on soil parameters and metal extractability. *Science of The Total Environment*, **409**(3): 647-654.
- Lorenz, S. E., Hamon, R. E., Holm, P. E., Domingues, H., Sequeira, E. M., Christensen, T. H. & McGrath, S. P. (1997). Cadmium and zinc in plants and soil solutions from contaminated soils. *Plant and Soil*, **189**: 21-31.

- LQARS (1977). *Sector Fertilidade do Solo*, DGSA / Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Lisboa, Divulgação, 39 pp.
- LQARS (2008a). *LAS - PL.15. - Bases de troca, acidez de troca, capacidade de troca catiónica e saturação em bases*, digital, Lisboa, Instituto Nacional de Investigação Agrária / Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, 7 pp.
- LQARS (2008b). *LAS - PL.16. - Condutividade eléctrica (na suspensão solo/água 1:2)*, digital, Lisboa, Instituto Nacional de Investigação Agrária / Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, 2 pp.
- LQARS (2008c). *LAS - PL.21. - Determinação do carbono orgânico e carbono total após combustão seca*, digital, Lisboa, Instituto Nacional de Investigação Agrária / Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, 11 pp.
- LQARS (2008d). *Preparação de amostras de terra para a análise mineralógica da argila*, digital, Lisboa, Instituto Nacional de Investigação Agrária / Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, 5 pp.
- LQARS (2010). *LAS - PL.07. v01 - Determinação do teor de azoto total em solos por combustão seca ("análise elementar") (adaptação da norma ISO 13878:1998)*, digital, Lisboa, Instituto Nacional de Investigação Agrária / Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, 5 pp.
- Lugon-Moulin, N., Martin, F., Krauss, M. R., Ramey, P. B. & Rossi, L. (2006). Cadmium concentration in tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) from different countries and its relationship with other elements. *Chemosphere*, **63**(7): 1074-1086.
- Madrid, F., Reinoso, R., Florido, M. C., Barrientos, E. D., Ajmone-Marsan, F., Davidson, C. M. & Madrid, L. (2007). Estimating the extractability of potentially toxic metals in urban soils: A comparison of several extracting solutions. *Environmental Pollution*, **147**(3): 713-722.
- MAFF (1986). *The analysis of agricultural materials*, 3rd ed., Her Majesty's Stationary Office (HMSO), London, UK, 248 pp [ISBN 0-11-242762-6].
- Mahler, R. J., Bingham, F. T., Sposito, G. & Page, A. L. (1980). Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils: Relation between treatment, cadmium in saturation extracts, and cadmium uptake. *Journal of Environmental Quality*, **9**(3): 359-364.
- Mäkelä-Kurtto, R., Eurola, M. & Laitonen, A. (2007). *Monitoring programme of Finnish arable land : Agua regia extractable trace elements in cultivated soils in 1998*, MTT Agrifood Research Finland, Joikioinen, Finlândia, 61 pp Agrifood Research Reports 104 <http://www.mtt.fi/met/pdf/met104.pdf>.
- Makela-Kurtto, R. & Sippola, J. (2002). Monitoring of Finnish arable land: changes in soil quality between 1987 and 1998. *Agricultural and Food Science in Finland*, **11**(4): 273-284.
- Mann, S. S., Rate, A. W. & Gilkes, A. J. (2002). Cadmium accumulation in agricultural soils in Western Australia. *Water Air and Soil Pollution*, **141**(1-4): 281-297.
- MatControl (sd). *Report for the quality control material MAT-SL-0105*, Mat Control - Laboratori de Preparació de Materials pel Control de Qualitat, Dept. Química Analítica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Barcelona, Espanha, 7 pp <http://www.ub.edu/dqa/grups/webquestram/questramcat/serveis/unimaterials/english/01.htm>.

- Mathieu, A., Baize, D., Raoul, C. & Daniau, C. (2008). Regional guidelines for trace metal concentrations in soils: Their use in health risk assessments. *Environnement Risques & Sante*, **7**(2): 112-122.
- Matovic, V., Buha, A., Bulat, Z. & Dukic-Cosic, D. (2011). Cadmium toxicity revisited: Focus on oxidative stress induction and interactions with zinc and magnesium. *Arhiv Za Higijenu Rada I Toksikologiju*, **62**(1): 65-76.
- McBride, M. (2002). Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH. *Soil Science*, **167**(1): 62-67.
- McBride, M., Sauve, S. & Hendershot, W. (1997). Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, **48**: 337-346.
- McBride, M. B., Nibarger, E. A., Richards, B. K. & Steenhuis, T. (2003). Trace metal accumulation by red clover grown on sewage sludge-amended soils and correlation to Mehlich 3 and calcium chloride-extractable metals. *Soil Science*, **168**(1): 29-38.
- McBride, M. B., Richards, B. K. & Steenhuis, T. (2004). Bioavailability and crop uptake of trace elements in soil columns amended with sewage sludge products. *Plant and Soil*, **262**(1-2): 71-84.
- McGrath, D. (1996). Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *Science of the Total Environment*, **178**(1-3): 37-44.
- McGrath, S. P., Zhao, F. J., Dunham, S. J., Crosland, A. R. & Coleman, K. (2000). Long-term changes in the extractability and bioavailability of zinc and cadmium after sludge application. *Journal of Environmental Quality*, **29**(3): 875-883.
- McLaughlin, M., Tiller, K. G. & Smart, M. K. (1997). Speciation of cadmium in soil solutions of saline/sodic soils and relationship with cadmium concentrations in potato tubers (*Solanum tuberosum* L.). *Australian Journal of Soil Research*, **35**: 183-198.
- McLaughlin, M. J. (2003). Transfer of trace elements through the food chain, in: Gobran, G. R. & Lepp, N. (Ed), *Proc 7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Uppsala, Suécia, 15-19 Junho 2003, p. 6-7 [91-576-6582-6].
- McLaughlin, M. J., Maier, N. A., Correll, R. L., Smart, M. K., Sparrow, L. A. & McKay, A. (1999a). Prediction of cadmium concentrations in potato tubers (*Solanum tuberosum* L.) by pre-plant soil and irrigation water analyses. *Australian Journal of Soil Research*, **37**(1): 191-207.
- McLaughlin, M. J., Palmer, L. T., Tiller, K. G., Beech, T. A. & Smart, M. K. (1994a). Increased soil-salinity causes elevated cadmium concentrations in field-grown potato-tubers. *Journal of Environmental Quality*, **23**(5): 1013-1018.
- McLaughlin, M. J., Parker, D. R. & Clarke, J. M. (1999b). Metals and micronutrients - food safety issues. *Field Crops Research*, **60**(1-2): 143-163.
- McLaughlin, M. J., Smolders, E., Degryse, F. & Rietra, R. (2011). Uptake of metals from soil into vegetables, in: Swartjes, F. A. (Ed), *Dealing with contaminated sites: from theory towards practical application*. Springer, New York, EUA, p. 325-367 [ISBN 978-90-481-9756-9].
- McLaughlin, M. J., Tiller, K. G., Naidu, R. & Stevens, D. P. (1996). Review: The behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Australian Journal of Soil Research*, **34**(1): 1-54.
- McLaughlin, M. J., Williams, C. M. J., McKay, A., Kirkham, R., Gunton, J., Jackson, K. J., Thompson, R., Dowling, B., Partington, D., Smart, M. K. & Tiller, K. G. (1994b). Effect of cultivar on

- uptake of cadmium by potato-tubers. *Australian Journal of Agricultural Research*, **45**(7): 1483-1495.
- McLaughlin, M. J., Zarcinas, B. A., Stevens, D. P. & Cook, N. (2000). Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **31**(11-14): 1661-1700.
- Meers, E., Du Laing, G., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Tack, F. M. G. & Verloo, M. G. (2007a). Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*, **141**(3-4): 247-259.
- Meers, E., Du Laing, G., Unamuno, V. G., Lesage, E., Tack, F. M. G. & Verloo, M. G. (2006). Water extractability of trace metals from soils: Some pitfalls. *Water Air and Soil Pollution*, **176**(1-4): 21-35.
- Meers, E., Ruttens, A., Geebelen, W., Vangronsveld, J., Samson, R., Vanbroekhoven, K., Vandegehuchte, M., Diels, L. & Tack, F. M. G. (2005a). Potential use of the plant antioxidant network for environmental exposure assessment of heavy metals in soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, **120**(1-3): 243-267.
- Meers, E., Samson, R., Tack, F. M. G., Ruttens, A., Vandegehuchte, M., Vangronsveld, J. & Verloo, M. G. (2007b). Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany*, **60**(3): 385-396.
- Meers, E., Unamuno, V., Vandegehuchte, M., Vanbroekhoven, K., Geebelen, W., Samson, R., Vangronsveld, J., Diels, L., Ruttens, A., Du Laing, G. & Tack, F. (2005b). Soil-solution speciation of Cd as affected by soil characteristics in unpolluted and polluted soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **24**(3): 499-509.
- Mehlich, A. (1984). Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **15**(12): 1409-1416.
- Mellum, H. K., Arnesen, A. K. M. & Singh, B. R. (1998). Extractability and plant uptake of heavy metals in alum shale soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **29**(9-10): 1183-1198.
- Mench, M. & Baize, D. (2004). Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en traces: mesures pour réduire l'exposition. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, (52): 31-56.
- Mench, M., Baize, D. & Mocquot, B. (1997). Cadmium availability to wheat in five soil series from the Yonne district, Burgundy, France. *Environmental Pollution*, **95**(1): 93-103.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Didier, V. & Clijsters, H. (1994). Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed-silty soil. *Environmental Pollution*, **86**(3): 279-286.
- Mench, M. J. (1998). Cadmium availability to plants in relation to major long-term changes in agronomy systems. *Agriculture Ecosystems & Environment*, **67**(2-3): 175-187.
- Menzies, N. W., Donn, M. J. & Kopittke, P. M. (2007). Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental Pollution*, **145**(1): 121-130.
- Merry, R. H. & Tiller, K. G. (1991). Distribution and budget of cadmium and lead in an agricultural region near Adelaide, South-Australia. *Water Air and Soil Pollution*, **57-8**: 171-180.
- Mikkelsen, J. H., Cools, N. & Langohr, R. (2006). *Guidelines for forest soil profile description, adapted for optimal field observations within the framework of the EU Forest Focus*

- demonstration project BioSoil. Partly based on the FAO (2006) 4th edition of the Guidelines for soil description. IBW.Bb2006.002., ICP Forests Forest Soil Coordinating Centre (FSCC) / Institute for Forestry and Game Management of the Flemish Community, Geraadsbergen, Belgium, pp <http://www.inbo.be/docupload/2551.pdf>.
- Mitchell, G. A., Bingham, F. T. & Page, A. L. (1978). Yield and metal composition of lettuce and wheat grown on soils amended with sewage sludge enriched with cadmium, copper, nickel, and zinc. *Journal of Environmental Quality*, **7**(2): 165-171.
- Moral, R., Gilkes, R. J. & Moreno-Caselles, J. (2002). A comparison of extractants for heavy metals in contaminated soils from Spain. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **33**(15-18): 2781-2791.
- Moreno-Jiménez, E., Beesley, L., Lepp, N. W., Dickinson, N. M., Hartley, W. & Clemente, R. (2011). Field sampling of soil pore water to evaluate trace element mobility and associated environmental risk. *Environmental Pollution*, **159**(10): 3078-3085.
- Moreno-Jiménez, E., Peñalosa, J. M., Manzano, R., Carpena-Ruiz, R. O., Gamarra, R. & Esteban, E. (2009). Heavy metals distribution in soils surrounding an abandoned mine in NW Madrid (Spain) and their transference to wild flora. *Journal of Hazardous Materials*, **162**(2-3): 854-859.
- Murakami, M., Ae, N. & Ishikawa, S. (2007). Phytoextraction of cadmium by rice (*Oryza sativa* L.), soybean (*Glycine max* (L.) Merr.), and maize (*Zea mays* L.). *Environmental Pollution*, **145**(1): 96-103.
- NCR-13, Ed. (2008). *Recommended chemical soil test procedures for the North Central Region*. North Central Regional Research Publication No. 221 (Revised). NCR-13_Soil_Testing_and_Plant_Analysis_Committee, Missouri Agricultural Experiment Station, Columbia, Missouri, EUA, 72 pp
<http://extension.missouri.edu/explorepdf/specialb/sb1001.pdf>.
- Nolan, A. L., Zhang, H. & McLaughlin, M. J. (2005). Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques. *Journal of Environmental Quality*, **34**(2): 496-507.
- Nordberg, G. F. (2009). Historical perspectives on cadmium toxicology. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **238**(3): 192-200.
- Norvell, W. A. (1984). Comparison of chelating-agents as extractants for metals in diverse soil materials. *Soil Science Society of America Journal*, **48**(6): 1285-1292.
- Norvell, W. A., Wu, J., Hopkins, D. G. & Welch, R. M. (2000). Association of cadmium in durum wheat grain with soil chloride and chelate-extractable soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal*, **64**(6): 2162-2168.
- Oliver, D. P., Gartrell, J. W., Tiller, K. G., Correll, R., Cozens, G. D. & Youngberg, B. L. (1995). Differential responses of Australian wheat cultivars to cadmium concentration in wheat-grain. *Australian Journal of Agricultural Research*, **46**(5): 873-886.
- Oliver, D. P., Tiller, K. G., Alston, A. M., Naidu, R. & Cozens, G. D. (1999). A comparison of three soil tests for assessing Cd accumulation in wheat grain. *Australian Journal of Soil Research*, **37**(6): 1123-1138.

- Oliver, D. P., Tiller, K. G., Conyers, M. K., Slattery, W. J., Alston, A. M. & Merry, R. H. (1996). Effectiveness of liming to minimise uptake of cadmium by wheat and barley grain grown in the field. *Australian Journal of Agricultural Research*, **47**(7): 1181-1193.
- OMS (2010). [Preventing disease through healthy environments: Action is needed on chemicals of major public health concern], http://www.who.int/ipcs/features/10chemicals_en.pdf; consultado em: [31/07/2012].
- Oporto, C., Smolders, E., Degryse, F., Verheyen, L. & Vandecasteele, C. (2009). DGT-measured fluxes explain the chloride-enhanced cadmium uptake by plants at low but not at high Cd supply. *Plant and Soil*, **318**(1-2): 127-135.
- OSol (1986). Ordonnance sur les polluants du sol (Osol) du 9 juin 1986. RS 814.12 (En vigueur jusqu'au 30 septembre 1998), .
- OSol (1998). Ordonnance du 1er juillet 1998 sur les atteintes portées aux sols (OSol). RS 814.12, <http://www.admin.ch/ch/f/rs/8/814.12.fr.pdf>.
- Osztoics, E., Csatho, P., Nemeth, T., Baczo, G., Magyar, M., Radimszky, L. & Osztoics, A. (2005). Influence of phosphate fertilizer sources and soil properties on trace element concentrations of red clover. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **36**(4-6): 557-570.
- Ozkutlu, F., Ozturk, L., Erdem, H., McLaughlin, M. & Cakmak, I. (2007). Leaf-applied sodium chloride promotes cadmium accumulation in durum wheat grain. *Plant and Soil*, **290**(1-2): 323-331.
- Pakalin, S., Aschberger, K., Cosgrove, O., Coen, W. d., Paya-Perez, A. & Vegro, S., Eds. (2008). *European Union summary risk assessment report. Cadmium metal and cadmium oxide*. EUR – Scientific and Technical Research series. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 40 pp [ISSN: 1018-5593].
- Pampura, T., Groenenberg, J. E., Lofts, S. & Pripulina, I. (2007). Validation of transfer functions predicting Cd and Pb free metal ion activity in soil solution as a function of soil characteristics and reactive metal content. *Water Air and Soil Pollution*, **184**(1-4): 217-234.
- Peijnenburg, W., Baerselman, R., de Groot, A., Jager, T., Leenders, D., Posthuma, L. & Van Veen, R. (2000). Quantification of metal bioavailability for lettuce (*Lactuca sativa* L.) in field soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **39**(4): 420-430.
- Peijnenburg, W. J. G. M. & Vijver, M. G. (2007). Metal-specific interactions at the interface of chemistry and biology. *Pure and Applied Chemistry*, **79**(12): 2351-2366.
- Peijnenburg, W. J. G. M., Zablotuskaja, M. & Vijver, M. G. (2007). Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **67**(2): 163-179.
- Pereira, P., Raimundo, J., Vale, C. & Kadar, E. (2009). Metal concentrations in digestive gland and mantle of *Sepia officinalis* from two coastal lagoons of Portugal. *Science of the Total Environment*, **407**(3): 1080-1088.
- Perez, A. L. & Anderson, K. A. (2009a). DGT estimates cadmium accumulation in wheat and potato from phosphate fertilizer applications. *Science of the Total Environment*, **407**(18): 5096-5103.

- Perez, A. L. & Anderson, K. A. (2009b). Soil-diffusive gradient in thin films partition coefficients estimate metal bioavailability to crops at fertilized field sites. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **28**(10): 2030-2037.
- Peris, M., Micó, C., Recatalá, L., Sánchez, R. & Sánchez, J. (2007). Heavy metal contents in horticultural crops of a representative area of the European Mediterranean region. *Science of The Total Environment*, **378**(1-2): 42-48.
- Pierzynski, G. M. (1998). Past, present, and future approaches for testing metals for environmental concerns and regulatory approaches. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **29**(11-14): 1523-1536.
- Pinamonti, F., Nicolini, G., Dalpiaz, A., Stringari, G. & Zorzi, G. (1999). Compost use in viticulture: Effect on heavy metal levels in soil and plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **39**(9-10): 1531-1549.
- Podlesáková, E., Nemecek, J. & Vacha, R. (2001). Mobility and bioavailability of trace elements in soils, in: Iskandar, I. K. & Kirkham, M. B. (Ed), *Trace elements in soil: Bioavailability, flux and transfer*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, EUA, p. 21-41 [ISBN 1-56670-507-X].
- Prokop, Z., Cupr, P., Zlevorova-Zlamalikova, V., Komarek, J., Dusek, L. & Holoubek, I. (2003). Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium in soil samples. *Environmental Research*, **91**(2): 119-126.
- Prüß, A. (1997). Action values for mobile (NH_4NO_3 -extractable) trace elements in soils based on the German national standard DIN 19730, in: Prost, R. (Ed), *Contaminated Soils. Proc. Third International Symposium on Biogeochemistry of Trace Elements*. INRA, Paris, Les Colloques, no. 85, p. 415-423.
- Pueyo, M., Lopez-Sanchez, J. F. & Rauret, G. (2004). Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta*, **504**(2): 217-226.
- Pueyo, M., Sahuquillo, A., Rigol, A., Lopez-Sanchez, J. F. & Rauret, G. (2005). A new quality control soil material for monitoring trace metals in accidentally polluted areas. *Analytica Chimica Acta*, **533**(1): 41-49.
- Puschenreiter, M., Horak, O., Friesl, W. & Hartl, W. (2005). Low-cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain - a review. *Plant Soil and Environment*, **51**(1): 1-11.
- Quevauviller, P. (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis - I. Standardization. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **17**(5): 289-298.
- Quevauviller, P., Lachica, M., Barahona, E., Gomez, A., Rauret, G., Ure, A. & Muntau, H. (1998). Certified reference material for the quality control of EDTA- and DTPA-extractable trace metal contents in calcareous soil (CRM 600). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **360**(5): 505-511.
- Quevauviller, P., Lachica, M., Barahona, E., Rauret, G., Ure, A., Gomez, A. & Muntau, H. (1996a). Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil. *Science of the Total Environment*, **178**(1-3): 127-132.
- Quevauviller, P., Lachica, M., Barahona, E., Rauret, G., Ure, A., Gomez, A. & Muntau, M. (1996b). *The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn and of the DTPA-extractable contents (mass fractions) of Cd and Ni in calcareous soil by the*

- extraction procedures given - CRM 600, European Commission / Directorate-General Science, Research and Development, 62 pp., EUR 17555 EN.
- Quevauviller, P., Rauret, G., López-Sánchez, J.-F., Rubio, R., Ure, A. & Muntau, H. (1997a). *The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure - CRM 601. Report*, European Commission / Directorate-General Science, Research and Development, 53 pp., EUR 17554 EN.
- Quevauviller, P., Rauret, G., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J. F., Ure, A. M., Bacon, J. & Muntau, H. (1997b). Certified reference materials for the quality control of EDTA- and acetic acid-extractable contents of trace elements in sewage sludge amended soils (CRMs 483 and 484). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**: 611-618.
- Quevauviller, P., Rauret, G., Ure, A., Bacon, J. & Muntau, H. (1997c). *The certification of the EDTA- and acetic acid- extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in sewage sludge amended soils - CRMs 483 and 484*, European Commission / Directorate-General Science, Research and Development, 99 pp., EUR 17127 EN.
- Rachou, J., Hendershot, W. & Sauve, B. (2007). Soil organic matter impacts upon fluxes of cadmium in soils measured using diffusive gradients in thin films. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **38**(11-12): 1619-1636.
- Raij, B. v. (1998). Bioavailable tests: Alternatives to standard soil extractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **29**(11-14): 1553-1570.
- Raij, B. v. & Bataglia, O. C. (1991). Análise química do solo, in: Ferreira, M. E. & Cruz, M. C. P. (Ed), *Simpósio sobre micronutrientes na agricultura*. Assoc. Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato (POTAFOS) & Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Piracicaba-SP, Brasil, p. 333-352.
- Raimundo, F., Martins, A., Duarte, J., Coutinho, J., Farropas, L., Mano, R. D., Lourenço, M., Aranha, J. & Madeira, M. (2009). A fertilidade dos solos florestais de Portugal continental e relações com factores ambientais, in: (Ed), *Encontro anual da Sociedade Portuguesa da Ciência do Solo*, Universidade do Algarve, Faro, 8 a 10 de Julho de 2009, Livro de resumos.
- Raisanen, M. L., Hamalainen, L. & Westerberg, L. M. (1992). Selective extraction and determination of metals in organic stream sediments. *Analyst*, **117**(3): 623-627.
- Rao, C. R. M., Sahuquillo, A. & Sanchez, J. F. L. (2008). A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air and Soil Pollution*, **189**(1-4): 291-333.
- Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, **46**(3): 449-455.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.-F., Bacon, J., Gomez, A., Muntau, H. & Quevauviller, P. (2001). *Certification of the contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in an organic-rich soil following harmonized EDTA and acetic acid extraction procedures. BCR-700*, European Commission / Directorate-General for Research, 61 pp EUR 19774 EN.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A. M., Davidson, C. M., Gomez, A., Luck, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H. & Quevauviller, P. (2000). Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil

- reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*, **2**(3): 228-233.
- Rayment, G. E. & Lyons, D. J. (2010). *Soil chemical methods - Australasia*, CSIRO Publishing, Collingwood, Australia, Australian Soil and Land survey Handbooks Series, 520 pp [ISBN 9780643067684].
- Reeves, P. G. & Chaney, R. L. (2008). Bioavailability as an issue in risk assessment and management of food cadmium: a review. *Science of the Total Environment*, **398**(1-3): 13-19.
- Rhoades, J. D. (1982). Soluble Salts, in: Page, A. L., Miller, R. H. & Keeney, D. R. (Ed), *Methods of soil analysis, Part 2. - Chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin, USA, Series Agronomy nº 9, p. 167-179.
- Ribeiro, A. J. B. & Serrão, M. G. (1996). Contaminação do solo por microelementos veiculados pelos adubos fosfatados. *Revista de Ciências Agrárias*, **XIX**(3): 41-55.
- Rieuwerts, J. S., Ashmore, M. R., Farago, M. E. & Thornton, I. (2006). The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Science of the Total Environment*, **366**(2-3): 864-875.
- Rocha, L., Rodrigues, S. M., Lopes, I., Soares, A. M. V. M., Duarte, A. C. & Pereira, E. (2011). The water-soluble fraction of potentially toxic elements in contaminated soils: Relationships between ecotoxicity, solubility and geochemical reactivity. *Chemosphere*, **84**(10): 1495-1505.
- Rodrigues, S. M., Henriques, B., Coimbra, J., da Silva, E. F., Pereira, M. E. & Duarte, A. C. (2010a). Water-soluble fraction of mercury, arsenic and other potentially toxic elements in highly contaminated sediments and soils. *Chemosphere*, **78**(11): 1301-1312.
- Rodrigues, S. M., Henriques, B., da Silva, E. F., Pereira, M. E., Duarte, A. C., Groenenberg, J. E. & Romkens, P. (2010b). Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of 20 potentially toxic elements in soils: Part II - Solid-solution partition relationships and ion activity in soil solutions. *Chemosphere*, **81**(11): 1560-1570.
- Rodrigues, S. M., Henriques, B., da Silva, E. F., Pereira, M. E., Duarte, A. C. & Romkens, P. F. A. M. (2010c). Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I - The role of key soil properties in the variation of contaminants' reactivity. *Chemosphere*, **81**(11): 1549-1559.
- Rodrigues, S. M., Pereira, M. E., Duarte, A. C. & Romkens, P. F. A. M. (2012). Soil-plant-animal transfer models to improve soil protection guidelines: A case study from Portugal. *Environment International*, **39**(1): 27-37.
- Römkens, P. F. A. M., Brus, D. J., Guo, H. Y., Chu, C. L., Chiang, C. M. & Koopmans, G. F. (2011). Impact of model uncertainty on soil quality standards for cadmium in rice paddy fields. *Science of the Total Environment*, **409**(17): 3098-3105.
- Römkens, P. F. A. M., Groenenberg, J. E., Bonten, L. T. C., de Vries, W. & Bril, J. (2004). *Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solution samples*, Wageningen UR - Alterra, Wageningen, 72 pp Alterra report 305 <http://content.alterra.wur.nl/Webdocs/PDFFiles/Alterraraapporten/AlterraRapport305.pdf>.
- Römkens, P. F. A. M., Guo, H. Y., Chu, C. L., Liu, T. S., Chiang, C. F. & Koopmans, G. F. (2009a). Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning. *Journal of Soils and Sediments*, **9**(3): 216-228.

- Römkens, P. F. A. M., Guo, H. Y., Chu, C. L., Liu, T. S., Chiang, C. F. & Koopmans, G. F. (2009b). Prediction of cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines. *Environmental Pollution*, **157**(8-9): 2435-2444.
- Ross, S. M., M.D., W., Copplestone, D., Warriner, M. & Crook, P. (2007). *UK soil and herbage pollutant survey. Environmental concentrations of heavy metals in UK soil and herbage*, Environment Agency, Bristol, UK, 123 pp UKSHS Report no. 7
<http://publications.environment-agency.gov.uk/PDF/SCHO0607BMTA-E-E.pdf>.
- Sahuquillo, A., Rigol, A. & Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **22**(3): 152-159.
- Salminen, R. C.-e., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., A., G., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P. J., Olsson, S. Å., Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J. A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A. & Tarvainen, T., Eds. (2005). *FOREGS Geochemical atlas of Europe. Part 1. Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland (GTK), Espoo, Finlândia, [ISBN 951-690-913-2 (electronic version)] <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>
- Sanders, J. R., Adams, T. M. & Christensen, B. T. (1986). Extractability and bioavailability of zinc, nickle, cadmium and copper in three Danish soils sampled 5 years after application of sewage sludge. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **37**(12): 1155-1164.
- Santos, S., Costa, C. A. E., Duarte, A. C., Scherer, H. W., Schneider, R. J., Esteves, V. I. & Santos, E. B. H. (2010). Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere*, **78**(4): 389-396.
- Sappin-Didier, V., Mench, M., Baize, D., Brayette, S., Jade, C. & Masson, P. (2001). Relationship between indicators of Cd exposure and Cd in wheat grain (Quasar programme, France), in: Evans, L., Sadiq, M. & Hale, B. (Ed), *ICOBTE 2001 Plenary Abstracts 6th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada, July 29-August2, International Society for Trace Element Research, p. 596.
- Sappin-Didier, V., Mench, M., Gomez, A. & Masson, P. (1997). Evaluation by single extractions of Cd immobilization following the addition of inorganic amendments in two metal-contaminated soils. *Comptes Rendus de l'Académie des sciences Serie III-Sciences De La Vie / Life Sciences*, **320**(5): 413-419.
- Sauvé, S., Hendershot, W. & Allen, H. E. (2000a). Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, **34**(7): 1125-1131.
- Sauvé, S., Norvell, W. A., McBride, M. & Hendershot, W. (2000b). Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. *Environmental Science & Technology*, **34**(2): 291-296.
- Scharf, H. (2010). Email: RE: Demand of information concerning the stability of the Boden BRM#08c 2010-11-03 10:21.
- Schöning, A. & Brümmner, G. W. (2008). Extraction of mobile element fractions in forest soils using ammonium nitrate and ammonium chloride. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **171**(3): 392-398.

- Shan, X. Q. & Bin, C. (1993). Evaluation of sequential extraction for speciation of trace-metals in model soil containing natural minerals and humic-acid. *Analytical Chemistry*, **65**(6): 802-807.
- Sheppard, D. S., Claridge, G. G. C. & Campbell, I. B. (2000). Metal contamination of soils at Scott Base, Antarctica. *Applied Geochemistry*, **15**(4): 513-530.
- Si, J. T., Tian, B. G. & Wang, H. T. (2006). Effect of incubation temperature and wet-dry cycle on the availabilities of Cd, Pb and Zn in soil. *Journal of Environmental Sciences-China*, **18**(6): 1119-1123.
- Sillanpää, M. (1990). *Micronutrient assessment at the country level: an international study*, FAO, Rome, FAO Soils Bull 63, 208 pp [ISBN 92-5-102955-5].
- Sillanpää, M. (1982). *Micronutrients and the nutrient status of soils: a global study*, FAO, Rome, FAO Soils Bull 48, 444 pp [ISBN 92-5-101193-1].
- Sillanpää, M. & Jansson, H. (1992). *Status of cadmium, lead, cobalt and selenium in soils and plants of thirty countries*, FAO, Rome, FAO Soils Bull 65, 195 pp [ISBN 92-5-103238-6].
- Simmons, R. W., Noble, A. D., Pongsakul, P., Sukreeyapongse, O. & Chinabut, N. (2008). Analysis of field-moist Cd contaminated paddy soils during rice grain fill allows reliable prediction of grain Cd levels. *Plant and Soil*, **302**(1-2): 125-137.
- Singh, B. R., Gupta, S. K., Azaizeh, H., Shilev, S., Sudre, D., Song, W. Y., Martinoia, E. & Mench, M. (2011). Safety of food crops on land contaminated with trace elements. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **91**(8): 1349-1366.
- Smilde, K. W., Van Luit, B. & Van Driel, W. (1992). The extraction by soil and absorption by plants of applied zinc and cadmium. *Plant and Soil*, **143**(2): 233-238.
- Smolders, E., Lambregts, R. M., McLaughlin, M. J. & Tiller, K. G. (1998). Effect of soil solution chloride on cadmium availability to Swiss chard. *Journal of Environmental Quality*, **27**(2): 426-431.
- Smolders, E. & McLaughlin, M. (1996a). Effect of Cl and Cd uptake by Swiss chard in nutrient solutions. *Plant and Soil*, **179**: 57-64.
- Smolders, E. & McLaughlin, M. J. (1996b). Chloride increases cadmium uptake in Swiss chard in a resin-buffered nutrient solution. *Soil Science Society of America Journal*, **60**(5): 1443-1447.
- Smolders, E., Oorts, K., van Sprang, P., Schoeters, I., Janssen, C. R., McGrath, S. P. & McLaughlin, M. J. (2009). Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **28**(8): 1633-1642.
- Sochaczewski, Å., Tych, W., Davison, B. & Zhang, H. (2007). 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS). *Environmental Modelling & Software*, **22**(1): 14-23.
- Soon, Y. K. & Abboud, S. (1993). Cadmium, chromium, lead, and nickel, in: Carter, M. R. (Ed), *Soil sampling and methods of analysis*. Lewis Publishers, Boca Raton, EUA, p. 101-108 [ISBN 0-87371-861-5].
- Spijker, J., Mol, G. & Posthuma, L. (2011). Regional ecotoxicological hazards associated with anthropogenic enrichment of heavy metals. *Environmental Geochemistry and Health*, **33**(4): 409-426.

- Spurgeon, D. J., Rowland, P., Ainsworth, G., Rothery, P., Long, S. & Black, H. I. J. (2008). Geographical and pedological drivers of distribution and risks to soil fauna of seven metals (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, V and Zn) in British soils. *Environmental Pollution*, **153**(2): 273-283.
- Swartjes, F. A., Dirven-van Breemen, E. M., Otte, P. F., Beelen, P. v., Rikken, M. G. J., Tuinstra, J., Spijker, J. & Lijzen, J. P. A. (2007). *Human health risks due to consumption of vegetables from contaminated sites. Towards a protocol for site-specific assessment*, National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, The Netherlands, 131 pp RIVM rapport 711701040/2007.
- Szalai, T., Lehoczy, E., Nyarai, F. H., Hollo, S. & Csatho, W. (2002). The available microelement content of soil in a long-term nutrient supply experiment. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **33**(15-18): 3251-3260.
- Takeda, A. (2012). Email: Re: Demand of information concerning the analysis of soil extractable cadmium in Japan 12-05-07; 1:57.
- Takeda, A., Kimura, K. & Yamasaki, S. (2004). Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group and agricultural use. *Geoderma*, **119**(3-4): 291-307.
- Takeda, A., Tsukada, H., Takaku, Y., Hisamatsu, S., Inaba, J. & Nanzyo, M. (2006). Extractability of major and trace elements from agricultural soils using chemical extraction methods: Application for phytoavailability assessment. *Soil Science and Plant Nutrition*, **52**(4): 406-417.
- Taylor, M., Gibb, R., Willoughby, J., Hewitt, A. & Arnold, G. (2007). *Soil maps of cadmium in New Zealand*, Landcare Research, Hamilton, New Zealand, 55 pp <http://www.maf.govt.nz/news-resources/publications.aspx?title=Soil%20maps%20of%20cadmium%20in%20New%20Zealand>.
- Temminghoff, E. J. M. (1990). Signal stabilization in electrothermal atomization atomic-absorption spectrometry by means of addition of butanol. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **5**(3): 273-273.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**(7): 844-851.
- Tipping, E. (1998). Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry*, **4**(1): 3-48.
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M. R., Lofts, S., Hill, M. T. R., Farago, M. E. & Thornton, I. (2003). The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*, **125**(2): 213-225.
- Traub, H. & Scharf, H. (2001). NH_4NO_3 extractable trace element contents of soil samples prepared for proficiency testing - a stability study. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **370**(2-3): 270-274.
- Tyler, G. & Olsson, T. (2001). Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant and Soil*, **230**(2): 307-321.
- UNEP (2010). *Final review of scientific information on cadmium. Version of December 2010*, United Nations Environment Programme, 201 pp. http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Lead_Cadmium/docs/Interim_reviews/UNEP_GC26_INF_11_Add_2_Final_UNEP_Cadmium_review_and_appendix_Dec_2010.pdf.

- Ure, A. M. (1996). Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Science of The Total Environment*, **178**(1-3): 3-10.
- Ure, A. M., Davidson, C. M. & Thomas, R. P. (1995). Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment, in: Quevauviller, P., Maier, E. A. & Griepink, B. (Ed), *Quality Assurance for Environmental Analysis - Method Evaluation within the Measurements and Testing Programme (BCR)*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, no. 17, p. 505-523 [ISBN 0-444-89955-3].
- Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H. & Griepink, B. (1993). *Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification*, European Commission, Brussels, 85 pp EUR Report 14763.
- USEPA SW-486: *Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods*, Third edition, United States Environmental Protection Agency, Whashington DC, USA <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/index.htm> consultado em: [31/07/2012].
- USEPA (2007). Chapter 3: Inorganic analytes (revision 4), in: USEPA (Ed), *SW-486: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*. National Technical Information Service / United States Environmental Protection Agency, Whashington DC, USA, 28 pp. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/chap3.pdf>
- Utermann, J., Düwel, O. & Raber, B. (2003). Background values for trace elements in German soils – The federal perspective, in: Gobran, G. R. & Lepp, N. (Ed), *Proceedings of extended abstracts of the 7th International Conference on the Biogeochemistry of trace elements*, Uppsala, Sweden, June, 15-19, p. 402-403 [ISBN 91-576-6582-6].
- Van der Brüggen, M. W. P., Anthonio, P. H., Vogel, W. & Gubbels-van Hal, W. L. M. G. (2003). *Assessment of risks to health and the environment from cadmium in mineral fertilisers*, Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL), Berna, Suíça, 62 pp Environmental Documentation No. 167 www.buwalshop.ch.
- van Ranst, E., Verloo, M., Demeyer, A. & Pawels, J. M. (1999). *Manual for the soil chemistry and fertility laboratory*, Ghent University, Faculty of Agricultural and Applied Biological Sciences, Ghent, Belgium, 243 pp.
- van Reeuwijk, L. P. (1998). *Guidelines for quality control in soil and plant laboratories*, International Soil Reference and Information Centre (ISRIC) & Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome, FAO Soils Bulletin 74, 156 pp [ISBN 9789251040652] <http://www.fao.org/docrep/W7295E/W7295E00.htm>.
- Viljavuuspalvelu (2008). *Viljavuustutkimuksen tulkinta peltoviljelyssä [Soil testing and its interpretation in agriculture]*, Viljavuuspalvelu Lda, Mikkeli, Finlândia, 7 pp http://www.viljavuuspalvelu.fi/user_files/files/opaat/Viljavuustutkimuksen%20tulkinta%20peltoviljelyssa.pdf.
- Viro, P. J. (1955). Use of Ethylenediaminetetraacetic acid in soil analysis: I. Experimental. *Soil Science*, **79**: 459-465.
- Warne, M., Rayment, G., Brent, P., Drew, N., Klim, E., McLaughlin, M., Milham, P., Shelley, B., Stevens, D. & Sparrow, L. (2007). *Final report of the National Cadmium Management Committee (NCMC)(2000-2006)*, National Cadmium Management Committee (NCMC) / Primary Industries Standing Committee, 61 pp <http://www.cadmium-management.org.au/documents/NCMC-Final-Report-web.pdf>.

- Waterlot, C. & Douay, F. (2009). The problem of arsenic interference in the analysis of Cd to evaluate its extractability in soils contaminated by arsenic. *Talanta*, **80**(2): 716-722.
- Whitten, M. G. & Ritchie, G. S. P. (1991). Calcium chloride extractable cadmium as an estimate of cadmium uptake by subterranean clover. *Australian Journal of Soil Research*, **29**: 215-221.
- Wilcke, W., Krauss, M. & Kobza, J. (2005). Concentrations and forms of heavy metals in Slovak soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **168**(5): 676-686.
- Wolt, J. (1994). *Soil solution chemistry: Applications to environmental science and agriculture*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 345 pp [ISBN 0-471-58554-8].
- Young, S. D., Tye, A., Carstensen, A., Resende, L. & Crout, N. (2000). Methods for determining labile cadmium and zinc in soil. *European Journal of Soil Science*, **51**(1): 129-136.
- Zhang, H. (2003). [DGT – for measurements in waters, soils and sediments], <http://www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf>; consultado em: [31/10/2011].
- Zhang, H., Davison, W., Knight, B. & McGrath, S. (1998). In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environmental Science & Technology*, **32**(5): 704-710.
- Zhang, H., Zhao, F. J., Sun, B., Davison, W. & McGrath, S. P. (2001). A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environmental Science & Technology*, **35**(12): 2602-2607.
- Zhang, H. Z., Luo, Y. M., Song, J., Zhang, H. B., Xia, J. Q. & Zhao, Q. G. (2011). Predicting As, Cd and Pb uptake by rice and vegetables using field data from China. *Journal of Environmental Sciences-China*, **23**(1): 70-78.
- Zhang, L. & Song, F. (2008). Cadmium uptake and distribution by different maize genotypes in maturing stage. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **39**(9): 1517 - 1531.
- Zhang, M. K., Liu, Z. Y. & Wang, H. (2010). Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **41**(7): 820-831.
- Zhang, M. K., Zhou, C. & Huang, C. Y. (2006). Relationship between extractable metals in acid soils and metals taken up by tea plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **37**(3-4): 347-361.

ANEXO I

**Procedimento laboratorial para a extração de nutrientes e outros
elementos do solo com uma solução de CaCl_2 0,01 M**

Extração de nutrientes e outros elementos do solo, com uma solução de CaCl_2 0,01 M

1.OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento descreve uma técnica de extração de elementos (macronutrientes, micronutrientes e outros elementos) de amostras de terra com uma solução de CaCl_2 0,01 M¹.

2.RESUMO DO PROCESSO

A amostra de terra fina (< 2 mm), seca a uma temperatura inferior a 40 °C, é extraída com uma solução de CaCl_2 0,01 M, na proporção solo: solução 1:5 (*m/v*), num agitador rotativo a 30 rpm, durante 2 h, a 20 °C. A suspensão é centrifugada a 3000 g por 10 min. e filtrada (papel sem cinzas com porosidade 2,5 µm). Uma alíquota do filtrado é então acidificada para a determinação dos nutrientes e outros elementos.

3.REAGENTES E PRODUTOS AUXILIARES

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica reconhecida e a água utilizada na preparação de soluções deve ser do tipo I (ISO 3696:1987).

Nota: (i) No caso da determinação posterior dos elementos ser feita por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), ou por espectrofotometria de emissão de plasma com detetor de massa (ICP-MS), Houba *et al.* (2000) recomendam que os reagentes químicos sejam supra puros;

3.1. Cloreto de cálcio di-hidratado $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.2. Solução de CaCl_2 , 0,01 M

Pesar 7,35g de cloreto de cálcio di-hidratado (3.1) para um balão volumétrico de 5000 ml. Preencher o volume com água.

¹ Este procedimento laboratorial baseia-se no documento produzido por Houba *et al.* (2000). Nesse documento são também descritas técnicas de determinação, nos extratos de solo obtidos, dos seguintes parâmetros: pH, Carbono orgânico dissolvido, azoto nítrico, amoniacal e total, fósforo solúvel total e ortofosfato dissolvido, Al, Fe, B, Na, K, Mg, Cd, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn e As totais dissolvidos e polifenóis dissolvidos. No entanto, foram feitas algumas adaptações, considerando também o proposto por outros autores que utilizaram o mesmo método. Essas adaptações serão assinaladas nas notas ao longo do texto.

Notas: (ii) Houba et al. (2000) aconselham a verificar o título do $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pois pode absorver água) por titulação com EDTA a pH 10, usando como indicador o Negro de Eriocromo T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$); Como na Norma ISO 10390:2005, relativa à determinação do pH e empregando este mesmo extratante, não é feita nenhuma referência a este facto, considerou-se dispensável essa verificação.

3.3. Ácido nítrico supra puro [HNO_3 65 % (m/m), $d=1,40 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$]

4. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Equipamento de uso corrente no laboratório e designadamente:

- 4.1. **Balança**, com resolução de 0,01g
- 4.2. **Doseador volumétrico de frasco**, com capacidade para 50 ml
- 4.3. **Agitador mecânico rotativo (*end-over-end*)**, capaz de (30 ± 2) rotações·min⁻¹, colocado em condições de temperatura controlada de (20 ± 2) °C
- 4.4. **Tubos de centrífuga** com 85 ml de capacidade
- 4.5. **Suportes de tubos de centrífuga**
- 4.6. **Centrífuga**, com capacidade de centrifugar a 3000 g
- 4.7. **Tubos de 28 ml em polietileno, com tampa**
- 4.8. **Papel de filtro** de filtração lenta, sem cinzas, com 2,5 µm de porosidade e $\varnothing = 11$ cm (Whatman® 42 ou equivalente)
- 4.9. **Funis de polietileno** de colo curto e $\varnothing = 6$ cm

5. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A amostra é seca ao ar, triturada e crivada por peneiro de malha de 2 mm de abertura. A determinação analítica incide sobre o lote de partículas de diâmetro menor que 2 mm (terra fina).

6. TÉCNICA OPERATÓRIA

6.1. Determinação do teor de humidade

Determinar o teor de humidade da amostra, de acordo com a Norma ISO 11465:1993 e calcular o fator de correção da humidade (fch).

6.2. Obtenção do extrato para análise

6.2.1. Extração

Pesar ($10,00 \pm 0,01$) g de terra fina seca ao ar para o tubo de centrífuga com 85 ml de capacidade (4.4). Dosear (4.2) 50 ml de solução de CaCl_2 0,01 M (3.2). Tapar o tubo de centrífuga, colocá-lo no agitador rotativo (4.3) e extrair o solo a 30 rpm durante (120 ± 5) minutos num local com temperatura controlada de (20 ± 2) °C.

Preparar um ensaio em branco (branco de reagentes) executando todo o processo com supressão apenas da toma de terra para análise.

Preparar ainda uma amostra de terra do Material de Referência Interno em cada conjunto de amostras extraídas simultaneamente, executando todo o procedimento utilizado para as restantes terras em análise.

Notas: (iii) Houba *et al.* (2000) indicam 10 g de terra para 100 ml de extratante, colocados em frascos de polietileno de 250 ml. A proporção solo: solução adotada neste procedimento foi de 1:5, dado os teores de Cd serem por natureza baixos em Portugal. Assim, consegue-se um limite de quantificação menor e, portanto, é quantificado um maior número de amostras. Esta proporção foi proposta por Van Ranst *et al.* (1999) e adotada por McLaughlin *et al.* (1997) e outros autores.

(iv) Houba *et al.* (2000) afirmam que a agitação pode ser feita horizontalmente (movimento linear) ou usando um agitador rotativo, não tendo sido detetada nenhuma influência da intensidade da agitação. Optou-se pelo agitador rotativo e 30 rpm pois foram as condições usadas por Lebourg *et al.* (2008) e por Pueyo *et al.* (2004, 2005), sendo ainda aquelas com as quais foi preparado o Material de Referência externo usado para a validação do método.

(v) Houba *et al.* (2000) referem a realização de dois ensaios em branco, sem referência a Material de Referência.

6.2.2. Separação das fases

Agitar ligeiramente cada tubo, de forma a deslocar qualquer terra que tenha ficado aderente à tampa durante a agitação

Colocar os tubos (4.4) fechados na centrífuga (4.6) e separar a fase sólida por centrifugação a 3000 g, durante 10 minutos².

Filtrar cerca de 20 ml de extrato para os tubos de polietileno (4.7), utilizando os filtros (4.8) e os funis (4.9), tendo o cuidado de desprezar os primeiros ml de filtrado inicial.

Notas: (vi) Houba *et al.* (2000) decantam cerca de 60 ml da suspensão obtida anteriormente para tubos de centrífuga e procedem à centrifugação por “pelo menos 10 minutos a 1800 g. O tempo e velocidade de centrifugação adotados neste procedimento foram os seguidos por Pueyo *et al.* (2004, 2005).

(vii) Houba *et al.* (2000) não recomendam a filtração porque muitos papéis de filtro ou adsorverão o elemento ou contaminarão o extrato obtido (com N, Na, etc.) ou, ainda, provocarão reações secundárias com as suspensões do solo. No entanto, só a filtração permite reter alguma da matéria orgânica do solo que fica a flutuar no extrato. Dos autores consultados também Pueyo *et al.* (2004, 2005) não filtram. Outros usam papel de filtro sem cinzas com 2,5 µm de porosidade (Gray *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2006, 2010; Meers *et al.* 2007a,b; Römkens *et al.* 2009a,b), 0,45 µm (Krishnamurti *et al.*, 1995; McLaughlin *et al.*, 1997) ou 0,22µm (Lebourg *et al.*, 1998).

6.2.3. Acidificação

Adicionar 200 µl de HNO₃ supra puro (3.3) aos cerca de 20 ml de filtrado guardados nos tubos de polietileno³.

Nota: (viii) A acidificação da alíquota do sobrenadante é feita para prevenir a adsorção dos elementos às superfícies dos frascos de vidro ou de polietileno e para prevenir o desenvolvimento de bactérias;

6.2.4. Refrigeração

Refrigerar os extratos a cerca de 4 °C até à determinação.

O extrato acidificado pode ser armazenado refrigerado sem alterações na sua composição durante pelo menos 7 dias (Houba e Temminghoff, 1999).

² Na centrífuga Hettich utilizada no LQARS isso corresponde a um tempo de centrifugação de 12 min e 23 seg. (a rampa inicial, de declive n.º 5, dura 2 min e 23 seg.) e 102 r·mm⁻¹.

³ Houba *et al.* (2000) na pág. 1356 referem que os extratos são acidificados com HNO₃, mas quer no processo de acidificação dos extratos (pág. 1306), quer depois na acidificação dos padrões da curva (pág. 1354) referem o HCl 1 M. Dos autores consultados apenas Lebourg *et al.* (1998) referem que se pode usar HCl ou HNO₃ supra puro. Alguns autores usam HNO₃ supra puro (De Groot *et al.*, 1998; Oliver *et al.*, 1999; Peijnenburg *et al.*, 2000; Pueyo *et al.*, 2004, 2005; Meers *et al.* 2007a,b), outros não acidificam (McLaughlin *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2006, 2010, MATControl, s.d.) e outros, ainda, são omissos nesse aspeto. Optou-se por usar HNO₃ supra puro, como a maioria dos autores.

6.3. Determinação dos elementos no extrato

Usar uma alíquota do filtrado **6.2.3** (ou **6.2.4**) para determinar os elementos de interesse, pela metodologia considerada conveniente, tendo em conta não só o elemento como a gama de concentrações esperada no solo.

7. CÁLCULOS

Calcular a fração extraível do elemento, $c(X)$, em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de terra seca a 105 °C, de acordo com a seguinte equação:

$$c(X) = \frac{\beta_i \times V_L \times F \times fch}{m} \quad (1)$$

Com

$$fch = \frac{w_{H_2O} + 100}{100} \quad (2)$$

Em que:

$c(X)$ é o teor do elemento extraível no solo pelo cloreto de cálcio, expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de terra seca a 105 °C;

β_i é a concentração do elemento no extrato (**6.2**), expressa em $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$;

V_L é o volume da solução de cloreto de cálcio adicionado à amostra de terra, expresso em ml (normalmente 50 ml);

m é a massa de toma de terra, expressa em g (normalmente 10 g);

F é o fator de diluição adicional, caso tenha sido feita alguma;

fch é o fator de correção da humidade, para conversão da concentração na terra seca ao ar para concentração na terra seca a 105 °C e calculado de acordo com a Norma ISO 11465:1993;

w_{H_2O} é a percentagem de humidade da amostra, determinada de acordo com a norma ISO 11465;

Nas condições da técnica operatória descrita, em que $V_L=50$ ml $m = 10$ g e $F = 1$ a expressão (1) reduz-se a:

$$c(X) = \beta_i \times 5 \times fch \quad (3)$$

Nota: (ix) O branco de reagentes não é descontado à amostra, sendo analisado apenas no sentido de confirmar a não existência de contaminações do extrato com o elemento em causa (Houba *et al.*, 2000)

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Gray, C. W., McLaren, R. G., Roberts, A. H. C. & Condon, L. M. (1999). Cadmium phytoavailability in some New Zealand soils. *Australian Journal of Soil Research*, **37**(3): 461-477.
- Houba, V. J. G. & Novozamsky, I. (1998). Influence of storage time and temperature of air-dried soils on pH and extractable nutrients using 0.01 mol/L CaCl₂. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **360**(3-4): 362-365.
- Houba, V. J. G. & Temminghoff, E. J. M. (1999). Behavior of phosphate in soil extracts using weak unbuffered extracting solutions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **30**(9-10): 1367-1370.
- Houba, V. J. G., Temminghoff, E. J. M., Gaikhorst, G. A. & van Vark, W. (2000). Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **31**(9-10): 1299-1396.
- ISO 3696:1987 - *Water for analytical laboratory use - Specification and test methods*, International Organization for Standardization, Geneva, 5 pp.
- ISO 11465:1993 - *Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis -- Gravimetric method*. International Organization for Standardization, Geneva, 3 pp.
- ISO 10390:2005 - *Soil quality - Determination of pH*. International Organization for Standardization, Geneva, 7 pp.
- Krishnamurti, G. S. R., Huang, P. M., Vanrees, K. C. J., Kozak, L. M. & Rostad, H. P. W. (1995). A new soil test method for the determination of plant-available cadmium in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **26**(17-18): 2857-2867.
- Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H. & Proix, N. (1998). Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. *Journal of Environmental Quality*, **27**(3): 584-590.
- McLaughlin, M., Tiller, K. G. & Smart, M. K. (1997). Speciation of cadmium in soil solutions of saline/sodic soils and relationship with cadmium concentrations in potato tubers (*Solanum tuberosum* L.). *Australian Journal of Soil Research*, **35**: 183-198.
- Meers, E., Du Laing, G., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Tack, F. M. G. & Verloo, M. G. (2007a). Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*, **141**(3-4): 247-259.
- Meers, E., Samson, R., Tack, F. M. G., Ruttens, A., Vandegheuchte, M., Vangronsveld, J. & Verloo, M. G. (2007b). Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany*, **60**(3): 385-396.
- Oliver, D. P., Tiller, K. G., Alston, A. M., Naidu, R. & Cozens, G. D. (1999). A comparison of three soil tests for assessing Cd accumulation in wheat grain. *Australian Journal of Soil Research*, **37**(6): 1123-1138.

- Pueyo, M., Lopez-Sanchez, J. F. & Rauret, G. (2004). Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta*, **504**(2): 217-226.
- Pueyo, M., Sahuquillo, A., Rigol, A., Lopez-Sanchez, J. F. & Rauret, G. (2005). A new quality control soil material for monitoring trace metals in accidentally polluted areas. *Analytica Chimica Acta*, **533**(1): 41-49.
- Römkens, P. F. A. M., Guo, H. Y., Chu, C. L., Liu, T. S., Chiang, C. F. & Koopmans, G. F. (2009a). Prediction of cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines. *Environmental Pollution*, **157**(8-9): 2435-2444
- Römkens, P. F. A. M., Guo, H. Y., Chu, C. L., Liu, T. S., Chiang, C. F. & Koopmans, G. F. (2009b). Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning. *Journal of Soils and Sediments*, **9**(3): 216-228.
- van Ranst, E., Verloo, M., Demeyer, A. & Pawels, J. M. (1999). *Manual for the soil chemistry and fertility laboratory*, Ghent University, Faculty of Agricultural and Applied Biological Sciences, Ghent, Belgium, 243 pp.
- Zhang, M. K., Zhou, C. & Huang, C. Y. (2006). Relationship between extractable metals in acid soils and metals taken up by tea plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **37**(3-4): 347-361.
- Zhang, M. K., Liu, Z. Y. & Wang, H. (2010). Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **41**(7): 820-831.

ANEXO II

Método por espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para determinação de cádmio de terras, extraído com uma solução de CaCl_2 0,01 M

Método por espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para determinação de cádmio de terras, extraído com uma solução de CaCl_2 0,01 M

1. OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento descreve uma técnica de determinação do teor de cádmio extraído de amostras de terra com uma solução de CaCl_2 0,01 M, por espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, com compensação de ruído de fundo (efeito Zeeman ou lâmpada de deutério)¹.

2. RESUMO DO PROCESSO

Num espectrofotômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica alíquotas dos extratos de cloreto de cálcio 0,01 M são colocados num tubo de grafite. Por aumentos graduais de temperatura ocorrem os processos de secagem, decomposição térmica da matriz e dissociação térmica em átomos livres. Os átomos de cádmio absorvem a radiação proveniente de uma lâmpada de cátodo oco, de Cd, produzindo, em condições ideais, um sinal de absorvância cujo pico é agudo e simétrico, de uma meia largura estreita. A área desse pico é proporcional à concentração do elemento na solução. A medição é realizada no comprimento de onda 228,8 nm.

3. REAGENTES E PRODUTOS AUXILIARES

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica reconhecida² e a água utilizada para preparar os reagentes e as soluções padrão deve ser do tipo I (ISO 3696:1987).

3.1. Cloreto de cálcio di-hidratado $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.2. Ácido clorídrico supra puro $[\text{HCl}, 30 \% (m/m) d=1,15 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}]$,]³

3.3. Solução acidificada de Cloreto de cálcio 0,1 M

Colocar cerca de 500 ml de água num balão volumétrico de 1000 ml.

Pesar 14,70 g de cloreto de cálcio di-hidratado (3.1) para esse balão.

¹ Este procedimento laboratorial segue a metodologia de determinação do Cd por EAA-FG descrita em Houba *et al.* (2000), com algumas modificações que se consideraram necessárias. Estas são devidamente assinaladas e fundamentadas nas notas ao longo do texto.

² Na determinação por EAA-FG Houba *et al.* (2000) recomendam o uso de reagentes supra puros. Optou-se por usar reagentes p.a., sendo apenas supra puro o ácido usado na acidificação dos extratos

³ O método original refere HCl 37%. Mas supra puro a Merck® só produz a 30%.

Juntar 10,6 ml de ácido clorídrico 30%⁴ (3.2), preencher o volume com água e homogeneizar.

3.4. Solução diluída acidificada de Cloreto de cálcio 0,01 M

Pipetar 25 ml de solução acidificada de CaCl_2 0,1 M (3.3) para um balão volumétrico de 250 ml. Preencher o volume com água e homogeneizar.

Nota: (i) Esta solução acidificada é para ser usada na diluição dos extratos cujo teor de Cd ultrapasse o limite superior da curva de calibração. A sua preparação é frequentemente dispensável na medida em que, na prática, é igual ao branco da calibração e as diluições a fazer raramente serão superiores a 1:4, pelo que serão feitas automaticamente pelo forno de grafite.

3.5. Ácido nítrico supra puro [HNO_3 65 % (m/m), $d=1,40 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$]

3.6. Solução-mãe de cádmio [$c(\text{Cd}) = 1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

3.7. Soluções intermédias de cádmio

3.7.1. Solução intermédia de cádmio [$c(\text{Cd}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

Colocar cerca de 25 ml de água num balão volumétrico de 50 ml.

Pipetar 1,0 ml de ácido nítrico supra puro (3.5). Adicionar 500 μl de solução-mãe de Cd (3.6). Preencher o volume com água e homogeneizar.

Armazenar a solução num frasco de polietileno. Esta solução é estável por um mês, pelo menos, à temperatura ambiente.⁵

3.7.2. Solução intermédia de cádmio [$c(\text{Cd}) = 1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

Colocar cerca de 50 ml de água num balão volumétrico de 100 ml.

Pipetar 2,0 ml de ácido nítrico supra puro (3.5). Adicionar 100 μl de solução-mãe de Cd (3.6). Preencher o volume com água e homogeneizar.

Esta solução deve ser preparada no dia da análise.⁶

3.7.3. Solução intermédia de cádmio [$c(\text{Cd}) = 100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]

Colocar cerca de 25 ml de água num balão volumétrico de 50 ml.

Pipetar 1,0 ml de ácido nítrico supra puro (3.5). Adicionar 500 μl de solução intermédia com $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd (3.7.1). Preencher o volume com água e homogeneizar.

Esta solução deve ser preparada no dia da análise.⁷

⁴ O método original menciona 8 ml HCl 37%, o que corresponderia a ter 0,1M HCl na solução acidificada de cloreto de cálcio.

⁵ Houba *et al.* (2000) não acidificam este padrão, nem referem a sua validade.

⁶ Houba *et al.* (2000) não referem este padrão.

3.8. Soluções padrão

3.8.1. Padrões da curva de calibração

A curva de calibração é feita a partir da leitura de seis padrões: 0; 0,3; 0,6; 1,0; 1,5 e $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\text{Cd}$ ⁸.

Preparar manualmente os padrões com concentrações de 0, 0,6 e $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\text{Cd}$. Os restantes padrões da curva serão preparados pelo injetor automático do forno de grafite.

Pipetar 5,0 ml de solução acidificada de CaCl_2 0,1 M (3.3) para três balões volumétricos de 50 ml. Adicionar respetivamente 0 μl , 300 μl e 1000 μl de solução intermédia com $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\text{Cd}$ (3.7.3). Preencher o volume com água e homogeneizar.

Esta série de padrões deve ser preparada no dia da análise.

3.8.2. Padrão de controlo da curva de calibração [$c(\text{Cd}) = 1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]

Pipetar 10,0 ml de solução acidificada de CaCl_2 0,1 M (3.3) para um balão volumétrico de 100 ml. Adicionar 100 μl de solução intermédia de Cd $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}\text{Cd}$ (3.7.2). Preencher o volume com água e homogeneizar.

Este padrão deve ser preparado no dia da análise.⁹

3.9. Solução de modificador de matriz de Paládio para AAS em forno de grafite [$c(\text{Pd}) = 10,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ em HNO_3 ca. 15%)]¹⁰

3.10. Solução de modificador de matriz de Paládio [$c(\text{Pd}) = 1,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$]

Pipetar 3 ml de nitrato de paládio (3.9) para um balão de 25 ml. Preencher o volume com água e homogeneizar.

Esta solução tem a concentração necessária para veicular 6 μg Pd nos 5 μl de modificador adicionado a cada 20 μl de amostra injetada.

Esta solução é estável por três semanas à temperatura ambiente¹¹.

⁷ Houba *et al.* (2000) não acidificam este padrão, nem referem a sua validade.

⁸ O procedimento operativo descrito por Houba *et al.* (2000) utiliza uma curva de calibração que é linear até $4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

⁹ Houba *et al.* (2000) não referem este padrão.

¹⁰ Houba *et al.* (2000) referem como modificador o Cloreto de paládio (II) [$c(\text{PdCl}_2) = 0,2\%$], o que corresponde a 0,12% Pd, ou seja $1,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Optámos pelo nitrato de paládio. O cloreto de paládio prepara-se da seguinte forma: dissolver 0,20g de Cloreto de paládio (PdCl_2) em 0,5 ml de HNO_3 65% (3.5). Aquecer para dissolver e levar até quase à secura. Transferir para um balão volumétrico de 100 ml e preencher o volume com água do tipo I.

¹¹ Houba *et al.* (2000) são omissos quanto à duração do modificador. As três semanas foram sugeridas pelo Eng. João Barata, da ILC, para os modificadores de matriz em geral.

3.11. terc-Butanol¹²

Nota: (ii) O butanol é adicionado ao modificador de matriz mesmo antes das análises, de modo a de modo a diminuir a tensão superficial, permitindo uma melhor mistura do modificador com o extrato, na plataforma de L'vov. Assim, obter-se-ão condições de determinação mais reprodutíveis (Temminghoff, 1990).

3.12. Propanol-2**3.13. Solução de limpeza com HNO₃ 0,2 % e Propanol-2 a 5 %**

Diluir 2,2 ml de HNO₃ supra puro (3.5) com cerca de 500 ml de água, num balão volumétrico de 1000 ml.

Adicionar 50 ml de propanol-2 (3.12).

Preencher o volume com água e homogeneizar.

Nota: (iii) Esta solução é usada para a limpeza da tubagem interna do amostrador automático. Houba *et al.* (2000, pág.1355) informam que "*the wash solution of the automatic sampler contains a 5 % propanol-2 solution*". Mas depois indicam a preparação da solução de propanol-2 a 5 % e fica a sensação que a solução de limpeza não tem mais nada. Decidiu-se que teria também HNO₃ 0,2%. Esta solução é usada na limpeza da tubagem do amostrador automático, de modo a diminuir a tensão superficial e prevenir o crescimento de bactérias.

3.14. Solução de limpeza com HNO₃ 0,1 M

Encher um balão volumétrico de 2000 ml com cerca de 600 ml de água.

Adicionar 14 ml HNO₃ supra puro (3.5).

Preencher o volume com água ultra pura e homogeneizar

Nota: (iv) Esta solução é utilizada na limpeza dos balões volumétricos usados para a preparação dos padrões da curva de calibração.

¹² Houba *et al.* (2000) são omissos quanto ao tipo de Butanol. Optámos por este pelo facto de ser totalmente miscível em água.

4. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- 4.1. **Espectrofotómetro de absorção atômica com forno de grafite, com correção do ruído de fundo e lâmpada de cádmio**
- 4.2. **Micropipetas de volume variável**, de 100-1000 µl; de 200-1000 µl e respectivas pontas.
- 4.3. **Macropipeta de volume variável** de 0,5-5 ml e respectivas pontas
- 4.4. **Tubos de ensaio de polietileno de 10 ml**
- 4.5. **Tubos de polietileno** para o amostrador automático
- 4.6. **Balões volumétricos de 25, 50 e 100 ml**
- 4.7. **Frasco de polietileno de 50 ml**

Nota: (v) O material de vidro e de polietileno usado na análise deve ser previamente imerso numa solução de HCl 1 M durante uma noite, seguido de lavagem abundante com água da torneira e de duas passagens por água do tipo II, para evitar contaminações. Os balões volumétricos (4.5) devem ser lavados com a solução de limpeza HNO₃ 0,1 M (3.14) e, enquanto não são usados na preparação de novos padrões, devem ficar cheios com essa solução. Antes da preparação de novos padrões devem então ser passados várias vezes por água do tipo I.

5. TÉCNICA OPERATÓRIA

5.1. Traçado da curva de calibração

Aquecer a lâmpada de cádmio durante pelo menos 10 minutos. Regular os parâmetros do instrumento de acordo com as instruções do fabricante. Indicar no programa informático do espectrofotómetro qual o método a empregar para esta matriz, previamente otimizado, e preencher o ficheiro de informação sobre as amostras a analisar.

Colocar os padrões da curva de calibração (3.8.1) e o padrão de controlo da curva (3.8.2) em tubos de polietileno do amostrador automático (4.4) e inseri-los nesse amostrador, nos lugares adequados aos padrões.

Pipetar 5,0 ml de nitrato de paládio 0,12% (3.10) para um tubo de ensaio de 10 ml (4.4). Adicionar 250 µl de terc-Butanol (3.11), tapar e homogeneizar. Colocar esta mistura no tubo de polietileno (4.4) e inseri-la no amostrador automático, no local adequado ao modificador de matriz.

Utilizando o amostrador automático, injetar no tubo de grafite 5 µl do modificador de matriz e 20 µl de cada uma das soluções padrão, por ordem crescente de concentração.

Aquecer o forno de grafite de acordo com o programa de temperaturas previamente otimizado. Medir a absorvância de cada padrão a 228,8 nm na fase da atomização, usando correção do ruído de fundo.

Atomizar cada padrão da curva de calibração pelo menos três vezes. Considerar aceitável, para o branco da calibração e o padrão 0,3 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd, um desvio padrão entre triplicados inferior ou igual a 0,010 A-s. Para os restantes padrões da curva considerar aceitável um c.v. inferior ou igual a 5%.

Traçar a curva de calibração, registando em abcissas as concentrações de Cd nos padrões de calibração 0,3 a 2,0 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (às quais foi subtraída a leitura do branco da calibração) e, em ordenadas, os valores correspondentes da área do pico (A-s), de acordo com a seguinte equação:

$$AP_m = a + b \times \beta \quad (1)$$

Em que:

AP_m é a área média do pico (à qual foi subtraída a leitura do branco da calibração), expressa em A-s;

a é a ordenada na origem;

b é o declive da curva de calibração;

β é a concentração de cádmio na solução, expressa em $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$;

Considera-se aceitável uma curva quando a observação visual da curva for de resposta linear, o coeficiente de correlação (r) for igual ou superior a 0,998 e o padrão de controlo da curva (3.8.2) se encontra dentro do intervalo 0,9 – 1,1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd.

5.2. Determinação do cádmio no extrato obtido

Colocar os extratos acidificados de cloreto de cálcio nos tubos de polietileno (4.5) do amostrador automático do forno de grafite, de acordo com o ficheiro de informação sobre as amostras, previamente preenchido no programa de *software* do espectrofotómetro.

Injetar no tubo de grafite 5 μl de modificador de matriz e 20 μl de amostra.

Medir a absorvância de cada amostra a 228,8 nm na fase da atomização usando correção do ruído de fundo. Fazer a leitura em duplicado de cada amostra. Para áreas de pico inferiores ou iguais a 0,055 A-s considerar aceitável um desvio padrão entre duplicados inferior ou igual a 0,010 A-s. Acima de 0,055 A-s considerar aceitável um c.v. inferior ou igual a 5%¹³.

Quando o teor de Cd no extrato for superior a 10% do padrão máximo da curva efetuar uma diluição com solução acidificada de CaCl_2 0,01 M, equivalente ao branco da calibração, para que a leitura seja feita na zona de quantificação.

O padrão de controlo da curva (3.8.2) deve ser lido de 10 em 10 amostras e no fim das leituras, considerando-se aceitável um erro inferior a 10% (0,9 – 1,1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd). Caso esteja

¹³ Houba *et al.* (2000) indicam a realização de três replicados e um c.v. < 2%

fora desse intervalo analisar mais duas vezes e, continuando inaceitável, fazer nova curva de calibração, relendo as amostras analisadas após o último padrão de controlo aceite.

5.3. Determinação do cádmio no ensaio em branco

Proceder tal como em (5.2) para a solução obtida no ensaio em branco.

6. CÁLCULOS

Tomando como referência a curva de calibração obtida, determinar a concentração de cádmio no extrato, β_i , em $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, de acordo com a seguinte equação:

$$\beta_i = \frac{AP_i \times F - AP_{BC} - a}{b} \quad (2)$$

Calcular a fração extraível do cádmio, $c(\text{Cd})$, em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de terra seca a 105 °C, de acordo com a seguinte equação:

$$c(\text{Cd}) = \frac{\beta_i \times V_L \times fch}{m} \quad (3)$$

Com

$$fch = \frac{w_{H_2O} + 100}{100} \quad (4)$$

Em que:

β_i é a concentração de cádmio no extrato (5.2), expressa em $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$;

AP_i é a área de pico (média de dois replicados) medida para o extrato i, expressa em A-s;

F é o fator de diluição adicional, caso tenha sido feita alguma;

AP_{BC} é a área de pico (média de dois replicados) do branco da calibração, expressa em A-s;

$c(\text{Cd})$ é o teor de cádmio extraível no solo pelo cloreto de cálcio, expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de terra seca a 105 °C;

V_L é o volume de cloreto de cálcio adicionado à amostra de terra, expresso em ml (normalmente 50 ml);

m é a massa de toma de terra seca ao ar, expressa em g (normalmente 10 g);

fch é o fator de correção da humidade, para conversão da concentração na terra seca ao ar para concentração na terra seca a 105 °C e calculado de acordo com a Norma ISO 11465:1993;

w_{H_2O} é a percentagem de humidade da amostra, determinada de acordo com a norma ISO 11465:1993;

Nas condições da técnica operatória descrita, em que $V_L = 50$ ml, $m = 10$ g e $F = 1$ a expressão (3) reduz-se a:

$$c(\text{Cd}) = \beta_i \times 5 \times fch \quad (5)$$

Nota: (vi) O branco de reagentes não é descontado à amostra, sendo analisado apenas no sentido de confirmar a não existência de contaminações do extrato com o elemento em causa (Houba *et al.*, 2000).

7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS¹⁴

Expressar a fração de massa do cádmio extraído do solo com uma solução de cloreto de cálcio $c(\text{Cd})$ em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Exemplo: $c(\text{Cd}) = 20,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

$c(\text{Cd}) = 1,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Por regra, os algarismos reportados no resultado são sempre significativos, havendo dúvida apenas no último algarismo apresentado.

8. GAMA DE TRABALHO E LIMITES DE DETEÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Gama de trabalho, referida à amostra de terra: $c(\text{Cd})$ 1,5 – 11,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Para concentrações de cádmio superiores às indicadas na gama de trabalho as amostras são diluídas.

Limite de deteção: (i) no extrato 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; (ii) na terra 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd.

Limite de quantificação: (i) no extrato 0,3 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; (ii) na terra 1,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd¹⁵.

9. INTERFERÊNCIAS

Para evitar interferências deve ser sempre usada a correção de ruído de fundo. A correção do ruído de fundo com deutério é a especificação técnica mínima aceitável em medições de comprimento de onda inferiores a 350 nm.

10. PRECISÃO

Como critério de reprodutibilidade considera-se aceitável uma diferença máxima entre os resultados de testes individuais, obtidos em condições de reprodutibilidade, de:

- 0,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ – para amostras com $c(\text{Cd}) \leq 7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- 10 % - para amostras com $c(\text{Cd}) > 7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;

Como critério de repetibilidade considera-se aceitável uma diferença máxima entre duplicados de:

- 10% - para amostras com $c(\text{Cd}) \leq 2,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (5 vezes o LD);

¹⁴ Adotado o critério indicado na norma ISO 19730 (ISO, 2008), relativo à extração de elementos vestigiais com uma solução de nitrato de amónio 1 M.

¹⁵ O limite de deteção obtido por Houba *et al.* (2000) é 0,05 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ no extrato e o de quantificação é aproximadamente 0,15 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ no extrato, o que corresponde a 1,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ na terra, tendo em conta a proporção solo: solução de 1: 10 utilizada por aqueles autores.

- 5% - para amostras com $c(\text{Cd}) > 2,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Houba, V. J. G., Temminghoff, E. J. M., Gaikhorst, G. A. & van Vark, W. (2000). Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **31**(9-10): 1299-1396.
- ISO 3696:1987 - *Water for analytical laboratory use - Specification and test methods*, International Organization for Standardization, Genebra, 5 pp.
- ISO 11465:1993 - *Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis -- Gravimetric method*. International Organization for Standardization, Genebra, 3 pp.
- ISO 19730:2008 - *Soil quality - Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution*. International Organization for Standardization, Genebra, 10 pp.
- Temminghoff, E. J. M. (1990). Signal stabilization in electrothermal atomization atomic-absorption spectrometry by means of addition of butanol. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **5**(3): 273-273.

ANEXO III

**Procedimento laboratorial para a extração de elementos vestigiais com
uma solução de nitrato de amónio 1 M**

Procedimento laboratorial para a extração de elementos vestigiais com uma solução de nitrato de amónio 1 M (Norma ISO 19730:2008)

1.OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento descreve uma técnica de extração de elementos vestigiais de amostras de terra com uma solução de NH_4NO_3 1 M¹.

2. RESUMO DO PROCESSO

A amostra de terra fina (<2mm) é extraída com uma solução de NH_4NO_3 1 M, na proporção solo : solução 1:2,5 (m/v), num agitador rotativo a 20 rotações·min⁻¹, durante 120 minutos, a cerca de 20 °C. A suspensão é centrifugada a 1000 g, durante 10 minutos, filtrada (membrana, 0,2 µm) e acidificada. As concentrações dos elementos no extrato são determinadas pelos métodos analíticos apropriados.

Notas: (i) A determinação dos elementos vestigiais no extrato pode ser feita por EAA com chama, com atomização eletrotérmica ou com gerador de hidretos, por ICP-AES ou ICP-MS, ou outra técnica relevante.

3. REAGENTES E PRODUTOS AUXILIARES

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica ou superior. O valor do ensaio em branco (EB) deve ser muito inferior à concentração mais baixa do elemento a ser determinado.

3.1. Água

A água utilizada deve ser pelo menos do tipo II, de acordo com a norma ISO 3696:1987 (Condutividade <0,1 mS·m⁻¹, equivalente a uma resistividade superior a 0,01 MΩ m a 25 °C). A norma ISO 19730 recomenda que a água seja obtida num equipamento que produza água do tipo I, com uma resistividade superior a 0,18 MΩ m.

Neste trabalho usou-se sempre água do tipo recomendado (tipo I).

¹ Este procedimento operativo é maioritariamente a tradução direta da Norma ISO 19730, sem incluir o anexo relativo à extração de amostras de terra de horizontes orgânicos ou redutomórficos. Foram feitas ligeiras adaptações, que quando consideradas relevantes foram, quase sempre, assinaladas nas notas ao longo do texto. Assim, por exemplo, embora a norma aponte tubos de centrífuga de fundo cónico, o rotor da centrífuga existente no laboratório Rebelo da Silva (LQARS) só permite tubos de fundo redondo. Considerou-se que não havia diferenças entre utilizar um e outro.

3.2. Nitrato de amónio [$c(\text{NH}_4\text{NO}_3) > 99\%$], cuja pureza foi estabelecida em testes preliminares.

3.3. Solução de nitrato de amónio NH_4NO_3 1 M

Dissolver 160,08 g de nitrato de amónio (3.2) com um pouco de água num balão volumétrico de 2000 ml. Deixar atingir a temperatura ambiente e preencher o volume com água.

Como alternativa, usar uma solução comercial de NH_4NO_3 1 M de elevada pureza.

3.4. Ácido nítrico supra puro [$c(\text{HNO}_3) = 65\%$, $d \approx 1,4 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$]²

3.5. Solução de ácido nítrico diluído $\phi = 5\%$, para a lavagem do material³

Pipetar 5 mL de ácido nítrico supra puro (3.4) para um balão volumétrico de 100 mL, preenchendo o volume com água.

4. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Equipamento de uso corrente no laboratório e designadamente:

4.1. Balança, com resolução de 0,01g.

4.2. Tubos de centrífuga com tampa de enroscar, com 85 ml de capacidade nominal⁴, feitos de polipropileno (ou de polietileno de alta densidade, ou de politetrafluoretileno - teflon, ou de perfluoroalkoxialcano, ou de copolímero de tetrafluoretileno / hexafluorpropileno).

A limpeza dos tubos e das cápsulas deve ser verificada antes de os usar. Caso necessitem de ser limpos, preencher os tubos com solução de ácido nítrico a 5%, deixar atuar durante 24 h e depois lavar com água e secar.

4.3. Agitador rotativo, capaz de (20 ± 2) rotações / min., colocado em condições de temperatura controlada $[(20 \pm 2) ^\circ\text{C}]$.

4.4. Filtro de membrana, com porosidade de $0,2\mu\text{m}$, para ligação a uma seringa descartável

Acoplar o filtro de membrana com junta *luer-lock* a uma seringa descartável. Se necessário, limpar a seringa e o filtro de membrana com ácido nítrico diluído a 5% (3.5).

Nota: (ii) A norma refere uma porosidade de $0,45\mu\text{m}$, mas informa que, se existirem colóides presentes no filtrado, se deve usar uma porosidade de $0,2 \mu\text{m}$. Por segurança optou-se

² A norma não especifica que tem de ser supra puro, mas dado que se destina a acidificar os extratos optou-se pela maior pureza.

³ Por facilidade, em vez de lavarmos os tubos com ácido nítrico 5%, serão lavados com o resto do material, ou seja, com HCl 1 M.

⁴ A norma especifica tubos cónicos de centrífuga com tampa de enroscar e 50 ml de capacidade nominal. A centrífuga Hettich® utilizada no LQARS só tem rotor e adaptador para tubos de 85 ml, redondos em baixo, pelo que foram usados tubos deste tipo.

por esta última porosidade. A norma permite ainda o uso de papéis de filtro de elevada densidade isentos dos elementos em análise.

4.5. Seringa de plástico descartável, com um volume nominal de 10 ou 20 mL e junta *luer-lock*.

4.6. Centrífuga, capaz de centrifugar os tubos de ensaio entre 1000 até 3000 g.

4.7. Doseador volumétrico de frasco, com capacidade para 25 ml.

Nota: (iii) A norma refere a utilização de uma pipeta para medir a solução extratante a juntar a cada amostra. Considerou-se o doseador volumétrico de frasco igualmente adequado, desde que periodicamente verificado e avaliado.

4.8. Tubos de ensaio de 10 ml, em polietileno com tampa⁵.

5. TÉCNICA OPERATÓRIA

5.1. Preparação da amostra

A amostra é seca ao ar, triturada e crivada por peneiro de malha de 2 mm de abertura (terra fina), de acordo com a Norma ISO 11464.

No caso dos horizontes orgânicos (com teor de M.O. > 30% *m/m*) a extração deve ser feita na amostra de terra não seca e homogeneizada de acordo com o procedimento descrito no anexo C da norma ISO 19730. O mesmo deve acontecer nas amostras provenientes de horizontes redutomórficos – horizontes gley ou outros influenciados pela água subterrânea ou água das marés (*back water*).

5.2. Determinação do teor de humidade

Determinar o teor de humidade da amostra, de acordo com a Norma ISO 11465:1993 e calcular o fator de correção da humidade (fch).

5.3. Extração

Pesar ($10,00 \pm 0,01$) g de terra seca ao ar, ou de terra húmida recentemente colhida (5.1) para o tubo de centrífuga com 85 ml de capacidade (4.2). Dosear (4.7) 25,0 ml de solução de NH_4NO_3 1 M (3.3). Tapar o tubo de centrífuga, colocá-lo no agitador rotativo e extrair o solo a (20 ± 2) rotações·min⁻¹, durante (120 ± 5) minutos.

Ver no anexo C da norma ISO 19730 as instruções para extrair amostras de terra de horizontes orgânicos ou redutomórficos.

5.4. Separação das fases

Colocar os tubos de centrífuga fechados numa centrífuga e separar a fase sólida por centrifugação a cerca de 1000 g, durante 10 minutos⁶.

⁵ A norma especifica tubos de ensaio de formato cónico. Usaremos tubos redondos em baixo, pois não temos outros.

Com a seringa (4.5) pipetar cerca de 11 ml do extrato centrifugado, acoplar o filtro de membrana 0,2 μm (4.4), rejeitar o primeiro ml do sobrenadante e filtrar os restantes 10mL diretamente para o tubo de ensaio (4.8).

5.5. Estabilização do extrato

Acidificar o extrato, juntando 0,1 ml de ácido nítrico 65% supra puro (3.4) aos 10 ml de extrato filtrado. O ácido nítrico adicionado corresponde, assim, a 1% do volume do extrato.

Esta acidificação também pode ser feita associada a um passo de diluição do extrato⁷: pipetar um dado volume do extrato filtrado (10 ml, por ex.) para um balão volumétrico de 50 ml, juntar 0,5 ml HNO_3 supra puro (3.4) e preencher até à marca com água⁸. As diluições também podem ser feitas por massa.

5.6. Ensaio em branco

Efetuar pelo menos um ensaio em branco, realizando toda a técnica operatória acima referida, mas sem amostra de terra.

5.7. Refrigeração

Refrigerar os extratos filtrados e acidificados a cerca de 4 °C até à determinação dos elementos vestigiais⁹.

5.8. Determinação dos elementos no extrato

Usar uma alíquota do filtrado para determinar os elementos de interesse, pela metodologia considerada suficientemente sensível para dosear concentrações da ordem dos $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Empregar métodos de absorção atómica descritos nas normas ISO 11047 (ISO, 1998) e ISO 20280 (ISO, 2007), ou ICP-MS descrita na norma ISO 17294-2 (ISO, 2003) ou outra técnica relevante.

Em espectrofotometria de absorção atómica com atomização eletrotérmica (GFAAS) deverá ser usada uma temperatura de mineralização acima de 300 °C, para a destruição da matriz de NH_4NO_3 , e empregues modificador(es) de matriz adequado(s).

Em espectrofotometria de emissão de plasma com detetor de massa (ICP-MS) deverão ser (i) preparados padrões da curva de calibração com a mesma matriz que os extratos; (ii) usados padrões internos e (iii) diluir adequadamente os extratos de maneira a reduzir a carga salina da matriz.

⁶ Na centrífuga Hettich® do LAF, para o rotor instalado (102 r/mm), o programa a utilizar é o n.º 10, com um tempo de centrifugação de 11 min e 23 seg (a rampa inicial, de declive n.º 5, dura 1min e 23 seg).

⁷ O que pode ser necessário para alguns elementos determinados por ICP, mas não no caso do cádmio por EAA-FG.

⁸ A norma preconiza que as diluições sejam feitas com água crê-se que devido ao elevado teor de sais da solução de NH_4NO_3 1M (80g/l). No ICP-MS estas soluções têm que ser diluídas 10xs devido a este facto.

⁹ A norma é omissa em relação à conservação dos extratos até à determinação.

Deverão ter-se os cuidados necessários para evitar contaminações na determinação dos elementos vestigiais. Podem ocorrer concentrações não negligenciáveis nos ensaios em branco, que deverão ser tidas em consideração.

6. CÁLCULOS

Calcular a fração extraível do elemento, $c(X)$, em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de terra seca a 105 °C.

Para amostras de terra seca ao ar usar a equação (1) e para amostras de terra recentemente colhidas usar a equação (2).

Para amostras de terra secas ao ar:

$$c(X) = \frac{(\beta_i - \beta_{EB}) \times V_L \times F \times fch}{m_0} \quad (1)$$

Para amostras de terra húmidas:

$$c(X) = (\beta_i - \beta_{EB}) \times F \times \left[\frac{V_L}{m_D} + \frac{w_{H2O}}{\rho \times 100} \right] \quad (2)$$

com

$$fch = \frac{w_{H2O} + 100}{100} \quad (3)$$

Em que:

$c(X)$ é a teor do elemento no solo, extraído pelo nitrato de amónio, expressa em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de terra seca a 105 °C;

β_i é a concentração do elemento no extrato, expressa em $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$;

β_{EB} é a concentração do elemento no ensaio em branco, expressa em $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$;

V_L é o volume de nitrato de amónio adicionado à amostra de terra, expresso em ml (normalmente 25 ml);

F é o factor de diluição adicional, caso tenha sido feita alguma;

fch é o fator de correção da humidade, para conversão da concentração na terra seca ao ar para concentração na terra seca a 105 °C e calculado de acordo com a Norma ISO 11465:1993;

m_0 é a toma de terra seca ao ar, expressa em g (normalmente 10 g);

w_{H2O} é a percentagem de humidade da amostra, determinada de acordo com a norma ISO 11465:1993;

m_D é a massa de terra seca a 105 °C, de acordo com a norma ISO 11465, expressa em g;

ρ é a densidade da água, geralmente assumida como $1\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$;

Nas condições da técnica operatória descrita, em que $V_L=25$ ml, $m_0 = 10$ g, $F = 1$ e $\rho=1$ a equação (1) reduz-se a:

$$c(X) = (\beta_i - \beta_{EB}) \times 2,5 \times fch \quad (4)$$

Adicionalmente, pode calcular-se a concentração do elemento extraído no resíduo seco, β_M , em $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, determinado como especificado na Norma ISO 11465, usando a equação (5)

$$\beta_M = c(X) \times Dap \quad (5)$$

Em que:

Dap é a densidade aparente do solo seco, determinada numa análise separada, expressa em $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Exprimir o teor de um elemento extraído do solo com uma solução de nitrato de amónio $c(X)$ em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ou $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Exemplo: $c(\text{Pb}) = 20,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

$c(\text{Cd}) = 1,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Por regra, os algarismos reportados no resultado são sempre significativos, havendo dúvida apenas no último algarismo apresentado.

8. RELATÓRIO DE ANÁLISE

O relatório da análise deve incluir a informação seguinte:

- Referência a esta Norma Internacional;
- Toda a informação necessária à completa identificação da amostra;
- Detalhes do pré tratamento da amostra, indicando se esta foi seca ao ar ou analisada com o teor de humidade com que chegou do campo;
- Os resultados das determinações;
- Pormenores de quaisquer operações não especificadas nesta Norma Internacional ou consideradas como opcionais, bem como qualquer fator que possa ter afetado os resultados.

9.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ISO 3696:1987 - *Water for analytical laboratory use - Specification and test methods*, International Organization for Standardization, Genebra, 5 pp.

ISO 11465:1993 - *Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis -- Gravimetric method*, International Organization for Standardization, Genebra, 3 pp.

ISO 11047:1998 - *Soil quality - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc - Flame and electrothermal atomic absorption*

spectrometric methods, International Organization for Standardization, Geneva, 18 pp.

ISO 17294-2:2003 - *Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of 62 elements*, International Organization for Standardization, Geneva, 21 pp.

ISO 20280:2007 - *Soil quality - Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia soil extracts with electrothermal or hydride-generation atomic absorption spectrometry*, International Organization for Standardization, Geneva, 15 pp.

ISO 19730:2008 - *Soil quality - Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution*, International Organization for Standardization, Geneva, 10 pp.

ANEXO IV

Método por espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para determinação de cádmio de terras, extraído com uma solução de NH_4NO_3 1 M

Método por espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para determinação de cádmio de terras, extraído com uma solução de NH_4NO_3 1 M

1. OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento descreve uma técnica de determinação do teor de cádmio extraído de amostras de terra com uma solução de NH_4NO_3 1 M de acordo com a norma ISO 19730:2008, por espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, com compensação de ruído de fundo (efeito Zeeman ou lâmpada de deutério).

2. RESUMO DO PROCESSO

Num espectrofotômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica alíquotas dos extratos de nitrato de amônio 1 M, preparados de acordo com a norma ISO 19730:2008, são colocados num tubo de grafite. Por aumentos graduais de temperatura ocorrem os processos de secagem, decomposição térmica da matriz e dissociação térmica em átomos livres. Os átomos de cádmio absorvem a radiação proveniente de uma lâmpada de cátodo oco, de Cd, produzindo em condições ideais um sinal de absorvância cujo pico é agudo e simétrico, de uma meia largura estreita. A área desse pico é proporcional à concentração do elemento na solução. A medição é realizada no comprimento de onda 228,8 nm.

3. REAGENTES E PRODUTOS AUXILIARES

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica reconhecida e a água utilizada para preparar os reagentes e as soluções padrão deve ser do tipo I.

3.1. Nitrato de amônio [$c(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ >99%]

3.2. Solução de nitrato de amônio NH_4NO_3 1 M

Dissolver 160,08 g de nitrato de amônio (**3.1**) com um pouco de água num balão volumétrico de 2000 ml. Deixar atingir a temperatura ambiente e preencher o volume com água.

Nota: (i) Como alternativa, usar uma solução comercial de NH_4NO_3 1 M de elevada pureza.

3.3. Ácido nítrico supra puro [HNO_3 65 % (m/m), $d=1,40 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$]

3.4. Solução-mãe de cádmio [$c(\text{Cd}) = 1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

3.5. Soluções intermédias de cádmio

3.5.1. Solução intermédia de cádmio [$c(\text{Cd}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

Colocar cerca de 25 ml de água num balão volumétrico de 50 ml.

Pipetar 1,0 ml de ácido nítrico supra puro (3.3). Adicionar 500 μl de solução-mãe de Cd (3.4). Preencher o volume com água e homogeneizar.

Armazenar a solução num frasco de polietileno. Esta solução é estável por um mês, pelo menos, à temperatura ambiente.

3.5.2. Solução intermédia de cádmio [$c(\text{Cd}) = 1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$]

Colocar cerca de 50 ml de água num balão volumétrico de 100 ml.

Pipetar 2,0 ml de ácido nítrico supra puro (3.3). Adicionar 100 μl de solução-mãe de Cd (3.4). Preencher o volume com água e homogeneizar.

Esta solução deve ser preparada no dia da análise.

3.5.3. Solução intermédia de cádmio [$c(\text{Cd}) = 100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]

Colocar cerca de 25 ml de água num balão volumétrico de 50 ml.

Pipetar 1,0 ml de ácido nítrico supra puro (3.3). Adicionar 500 μl de solução intermédia com $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd (3.5.1) para um balão volumétrico de 50 ml. Preencher o volume com água e homogeneizar.

Esta solução deve ser preparada no dia da análise.

3.6. Soluções padrão

3.6.1. Padrões da curva de calibração

A curva de calibração é feita a partir da leitura de seis padrões: 0; 0,3; 0,6; 1,0; 1,5 e $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd.

Preparar manualmente os padrões com concentrações de 0, 0,6 e $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd. Os restantes padrões da curva serão preparados pelo injetor automático do forno de grafite.

Colocar cerca de 25 ml de água em três balões volumétrico de 50 ml.

Pipetar 0,5 ml de ácido nítrico supra puro (3.3) para cada balão. Adicionar 0, 0,30 e 1,00 ml de solução intermédia com $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd (3.5.3). Preencher o volume com NH_4NO_3 1 M (3.2) e homogeneizar.

Esta série de padrões deve ser preparada no dia da análise.

3.6.2. Padrão de controlo da curva de calibração [$c(\text{Cd}) = 1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]

Colocar cerca de 50 ml de água num balão volumétrico de 100 ml.

Pipetar 1,0 ml de ácido nítrico supra puro (3.3). Adicionar 100 μl de solução intermédia de Cd $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd (3.5.2). Preencher o volume com NH_4NO_3 1 M (3.2) e homogeneizar.

Este padrão deve ser preparado no dia da análise.

3.7. Solução de modificador de matriz de Magnésio para AAS em forno de grafite
 $c(\text{Mg}) = 10,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ em HNO_3 ca. 17%)**3.8. Solução de modificador de matriz de Magnésio [$c(\text{Mg}) = 0,328 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$]**

Pipetar 820 μl de nitrato de magnésio (3.7) para um balão de 25 ml. Preencher o volume com água e homogeneizar.

Esta solução tem a concentração necessária para veicular 10 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ nos 5 μl de modificador adicionados a cada 20 μl de amostra injetada.

Esta solução é estável por três semanas à temperatura ambiente¹.

3.9. Solução de modificador de matriz de Paládio para AAS em forno de grafite
 $[c(\text{Pd}) = 10,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ em HNO_3 ca. 15%)]**3.10. Solução de modificador de matriz de Paládio [$c(\text{Pd}) = 3,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$]**

Pipetar 3,0 ml de nitrato de paládio (3.9) para um balão de 10 ml. Preencher o volume com água e homogeneizar.

Esta solução tem a concentração necessária para veicular 15 μg Pd nos 5 μl de modificador adicionado a cada 20 μl de amostra injetada.

Esta solução é estável por três semanas à temperatura ambiente.

3.11. Propanol-2 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)**3.12. Solução de limpeza com HNO_3 0,2 % e Propanol-2 a 5 %**

Diluir 2,2 ml de HNO_3 supra puro (3.3) com cerca de 500 ml de água, num balão volumétrico de 1000 ml.

Adicionar 50 ml de propanol-2 (3.11).

Preencher o volume com água e homogeneizar.

Nota: (ii) Esta solução é usada para a limpeza da tubagem interna do amostrador automático, de modo a diminuir a tensão superficial e prevenir o crescimento de bactérias.

¹ As três semanas foram sugeridas pelo Eng. João Barata, da ILC, para os modificadores de matriz em geral.

3.13. Solução de limpeza HNO_3 0,1 M

Encher um balão volumétrico de 2000 ml com cerca de 600 ml de água.

Adicionar 14 ml HNO_3 supra puro (**3.3**).

Preencher o volume com água e homogeneizar

Nota: (iii) Esta solução é utilizada na limpeza dos balões volumétricos usados para a preparação dos padrões da curva de calibração.

4. APARELHOS E UTENSÍLIOS**4.1. Espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite, com correção do ruído de fundo e lâmpada de cádmio****4.2. Micropipetas de volume variável, de 100-1000 μl ; de 200-1000 μl e respectivas pontas.****4.3. Macropipeta de volume variável de 0,5-5 ml e respectivas pontas****4.4. Tubos de ensaio de polietileno de 10 ml****4.5. Tubos de polietileno para o amostrador automático****4.6. Balões volumétricos de 25, 50 e 100 ml****4.7. Frasco de polietileno de 50 ml**

Nota: (iv) O material de vidro e de polietileno usado na análise deve ser previamente imerso numa solução de HCl 1 M durante uma noite, seguido de lavagem abundante com água da torneira e de duas passagens por água destilada do tipo II, para evitar contaminações. Os balões volumétricos (**4.5**) devem ser lavados com a solução de limpeza HNO_3 0,1 M (**3.13**) e, enquanto não são usados na preparação de novos padrões, devem ficar cheios com essa solução. Antes da preparação de novos padrões devem então ser passados várias vezes por água do tipo I.

5. TÉCNICA OPERATÓRIA**5.1. Traçado da curva de calibração**

Aquecer a lâmpada de cádmio durante pelo menos 10 minutos. Regular os parâmetros do instrumento de acordo com as instruções do fabricante. Indicar no programa informático

do espectrofotômetro qual o método a empregar para esta matriz, previamente otimizado, e preencher o ficheiro de informação sobre as amostras a analisar.

Colocar os padrões da curva de calibração (3.6.1) e o padrão de controlo da curva (3.6.2) em tubos de polietileno do amostrador automático (4.4) e inseri-los nesse amostrador, nos lugares adequados aos padrões.

Colocar os modificadores de matriz de magnésio (3.8) e de paládio (3.10) em tubos de polietileno do amostrador automático (4.5) e inseri-los nesse amostrador, nos lugares adequados aos modificadores.

Utilizando o amostrador automático, injetar no tubo de grafite 5 µl de cada modificador de matriz e 20 µl de cada uma das soluções padrão, por ordem crescente de concentração. Aquecer o forno de grafite de acordo com o programa de temperaturas previamente otimizado. Medir a absorvância de cada padrão a 228,8 nm na fase da atomização, usando correção do ruído de fundo.

Atomizar cada padrão da curva de calibração pelo menos três vezes. Considerar aceitável, para o branco da calibração e o padrão 0,3 µg·l⁻¹ Cd, um desvio padrão entre triplicados inferior ou igual a 0,010 A-s. Para os restantes padrões da curva considerar aceitável um c.v. inferior ou igual a 5%.

Traçar a curva de calibração, registando em abcissas as concentrações de Cd nos padrões de calibração 0,3 a 2,0 µg·l⁻¹ (às quais foi subtraída a leitura do branco da calibração) e, em ordenadas, os valores correspondentes da área do pico (A-s), de acordo com a seguinte equação:

$$AP_m = a + b \times \beta \quad (1)$$

Em que:

AP_m é a área média do pico, expressa em A-s;

a é a ordenada na origem;

b é o declive da curva de calibração;

β é a concentração de cádmio na solução, expressa em µg·l⁻¹;

Considerar aceitável uma curva quando a observação visual da curva for de resposta linear, o coeficiente de correlação (r) for superior ou igual a 0,998 e o padrão de controlo da curva (3.6.2) se encontra dentro do intervalo 0,9 – 1,1 µg·l⁻¹ Cd.

5.2. Determinação do cádmio no extrato obtido

Colocar os extratos acidificados nos tubos de polietileno (4.5) e dispô-los no amostrador automático do forno de grafite, de acordo com o ficheiro de informação sobre as amostras, previamente preenchido no programa de *software* do espectrofotômetro.

Injetar no tubo de grafite 5 µl de cada modificador de matriz e 20 µl de amostra.

Medir a absorvância de cada amostra a 228,8 nm na fase da atomização usando correção do ruído de fundo. Fazer a leitura em duplicado de cada amostra. Para áreas de pico

inferiores ou iguais a 0,055 A-s considerar aceitável um desvio padrão entre duplicados inferior ou igual a 0,010 A-s. Acima de 0,055 A-s considerar aceitável um c.v. inferior ou igual a 5%.

Quando o teor de Cd no extrato for superior a 10% do padrão máximo da curva efetuar uma diluição com solução acidificada de CaCl_2 0,01 M, equivalente ao branco da calibração, para que a leitura seja feita na zona de quantificação

O padrão de controlo da curva (3.6.2) deve ser lido de 10 em 10 amostras e no fim das leituras, considerando-se aceitável um erro inferior a 10% ($0,9 - 1,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd). Caso esteja fora desse intervalo analisar mais duas vezes e, continuando inaceitável, fazer nova curva de calibração, relendo as amostras analisadas após o último padrão de controlo aceite.

5.3. Determinação do cádmio no ensaio em branco

Proceder tal como em (5.2) para a solução obtida no ensaio em branco.

6. CÁLCULOS

Tomando como referência a curva de calibração obtida, determinar a concentração de cádmio no extrato, β_i , em $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, de acordo com a seguinte equação:

$$\beta_i = \frac{AP_i \times F - AP_{EB} - a}{b} \quad (2)$$

Calcular a fração extraível do cádmio, $c(\text{Cd})$, em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de terra seca a 105°C , de acordo com a seguinte equação:

$$c(\text{Cd}) = \frac{\beta_i \times V_L \times fch}{m} \quad (3)$$

Com

$$fch = \frac{w_{H_2O} + 100}{100} \quad (4)$$

Em que:

β_i é a concentração de cádmio no extrato (5.2), expressa em $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$;

AP_i é a área de pico (média de dois replicados) medida para o extrato i, expressa em A-s;

F é o fator de diluição adicional, caso tenha sido feita alguma;

AP_{EB} é a área de pico (média de dois replicados) do ensaio em branco, expressa em A-s;

$c(\text{Cd})$ é o teor de cádmio extraível no solo pelo nitrato de amónio, expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de terra seca a 105°C ;

V_L é o volume da solução de nitrato de amónio 1 M adicionado à amostra de terra, expresso em ml (normalmente 25 ml);

m é a massa de toma de terra, expressa em g (normalmente 10 g);

fch é o fator de correção da humidade, para conversão da concentração na terra seca ao ar para concentração na terra seca a 105 °C e calculado de acordo com a Norma ISO 11465:1993;

w_{H_2O} é a percentagem de humidade da amostra, determinada de acordo com a norma ISO 11465:1993;

Nas condições da técnica operatória descrita, em que $V_L=25$ ml, $m = 10$ g e $F = 1$ a expressão (3) reduz-se a:

$$c(Cd) = \beta_i \times 2,5 \times fch \quad (5)$$

7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Exprimir a fração de massa do cádmio extraído do solo com uma solução de nitrato de amónio $c(Cd)$ em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Exemplo: $c(Cd) = 20,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

$c(Cd) = 1,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Por regra, os algarismos reportados no resultado são sempre significativos, havendo dúvida apenas no último algarismo apresentado.

8.GAMA DE TRABALHO E LIMITES DE DETEÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Gama de trabalho referida à amostra de terra: $c(Cd)$ 0,75 – 5,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Para concentrações de cádmio superiores às indicadas na gama de trabalho as amostras são diluídas.

Limite de deteção: (i) no extrato 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd; (ii) na terra 0,25 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd.

Limite de quantificação: (i) no extrato 0,3 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Cd; (ii) na terra 0,75 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd.

9.INTERFERÊNCIAS

Para evitar interferências deve ser sempre usada a correção de ruído de fundo.

10. PRECISÃO

Como critério de reprodutibilidade considera-se aceitável uma diferença máxima entre os resultados de testes individuais, obtidos em condições de reprodutibilidade, de:

- 0,56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ – para amostras com $c(Cd) \leq 4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- 10 % - para amostras com $c(Cd) > 4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;

Como critério de repetibilidade considera-se aceitável uma diferença máxima entre duplicados de:

- 10 % - para amostras com $c(Cd) \leq 4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;

- 5 % - para amostras com $c(\text{Cd}) > 4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ISO 11465:1993 - *Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis -- Gravimetric method*, International Organization for Standardization, Genebra, 3 pp.

ISO 19730:2008 - *Soil quality - Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution*, International Organization for Standardization, Genebra, 10 pp.

ANEXO V

Dados relativos ao ensaio em vaso com trigo (V1T)

ÍNDICE DE TABELAS DO ANEXO V

| | | |
|--------------|---|-----|
| A.V.1 | Peso verde (MV) e peso seco (MS) da parte aérea do trigo, colhido ao afilhamento, por solo e repetição | 368 |
| A.V.2 | Concentrações médias de nutrientes na parte aérea do trigo, obtidas por tratamento experimental | 370 |
| A.V.3 | pH(H ₂ O), pH(CaCl ₂), teor de Cd extraível com CaCl ₂ 0,01 M e com NH ₄ NO ₃ 1 M nos solos no início do ensaio com trigo | 372 |
| A.V.4 | Teor de Cd na parte aérea do trigo, colhido ao afilhamento, por solo e repetição | 376 |

Tabela A.V.1 - Peso verde (MV) e peso seco (MS) da parte aérea do trigo, colhido ao afilamento, por solo e repetição

| Solo n.º | Rep. | Produção (g/vaso) | | Solo n.º | Rep. | Produção (g/vaso) | |
|-------------|------|-------------------|------|-------------|------|-------------------|-----|
| | | MV | MS | | | MV | MS |
| 1 | 1 | 6,7 | 1,3 | 10 | 1 | 31,8 | 8,1 |
| 1 | 2 | 5,1 | 1,1 | 10 | 2 | 30,4 | 7,6 |
| 1 | 3 | 6,4 | 1,3 | 10 | 3 | 32,3 | 7,8 |
| 1-C | 1 | 33,3 | 6,7 | 11 | 1 | 32,0 | 8,1 |
| 1-C | 2 | 33,5 | 6,6 | 11 | 2 | 31,2 | 7,5 |
| 1-C | 3 | 33,0 | 6,8 | 11 | 3 | 31,6 | 7,6 |
| 2 | 1 | 32,9 | 8,2 | 12 | 1 | 4,2 | 0,9 |
| 2 | 2 | 31,5 | 8,0 | 12 | 2 | 4,3 | 0,9 |
| 2 | 3 | 32,6 | 8,5 | 12 | 3 | 4,2 | 0,8 |
| 3 | 1 | 53,4 | 9,8 | 13 | 1 | 7,0 | 1,4 |
| 3 | 2 | 51,2 | 9,0 | 13 | 2 | 6,6 | 1,2 |
| 3 | 3 | 57,1 | 10,2 | 13 | 3 | 6,2 | 1,2 |
| 4 | 1 | 23,0 | 5,3 | 13-C | 1 | 21,5 | 4,4 |
| 4 | 2 | 22,7 | 5,0 | 13-C | 2 | 22,8 | 4,7 |
| 4 | 3 | 21,5 | 5,0 | 13-C | 3 | 24,0 | 4,6 |
| 4-C | 1 | 28,2 | 6,8 | 14 | 1 | 21,7 | 4,4 |
| 4-C | 2 | 27,2 | 6,4 | 14 | 2 | 19,1 | 3,8 |
| 4-C | 3 | 28,1 | 6,5 | 14 | 3 | 19,8 | 3,9 |
| 5 | 1 | 1,9 | 0,5 | 15 | 1 | 17,1 | 3,5 |
| 5 | 2 | 2,5 | 0,6 | 15 | 2 | 16,3 | 3,1 |
| 5 | 3 | 1,9 | 0,5 | 15 | 3 | 17,3 | 3,4 |
| 5-C | 1 | 31,2 | 6,3 | 16 | 1 | 22,5 | 5,0 |
| 5-C | 2 | 29,8 | 5,5 | 16 | 2 | 22,9 | 4,8 |
| 5-C | 3 | 31,2 | 6,2 | 16 | 3 | 21,6 | 4,5 |
| 6 | 1 | 15,8 | 3,7 | 17 | 1 | 19,6 | 5,0 |
| 6 | 2 | 15,7 | 3,5 | 17 | 2 | 21,0 | 4,9 |
| 6 | 3 | 16,6 | 3,7 | 17 | 3 | 19,7 | 4,8 |
| 7 | 1 | 17,6 | 4,5 | 18 | 1 | 21,3 | 5,2 |
| 7 | 2 | 17,4 | 4,2 | 18 | 2 | 20,2 | 4,8 |
| 7 | 3 | 16,6 | 4,3 | 18 | 3 | 21,4 | 5,1 |
| 8 | 1 | 26,8 | 6,2 | 18-C | 1 | 24,3 | 5,9 |
| 8 | 2 | 26,3 | 6,0 | 18-C | 2 | 25,0 | 5,9 |
| 8 | 3 | 27,9 | 6,7 | 18-C | 3 | 24,0 | 6,0 |
| 8-C | 1 | 34,3 | 7,5 | 19 | 1 | 25,4 | 4,8 |
| 8-C | 2 | 36,3 | 7,5 | 19 | 2 | 23,5 | 4,2 |
| 8-C | 3 | 36,2 | 8,2 | 19 | 3 | 24,2 | 4,6 |
| 9 | 1 | 35,2 | 8,2 | 20 | 1 | 36,4 | 8,7 |
| 9 | 2 | 35,5 | 7,9 | 20 | 2 | 36,0 | 8,3 |
| 9 | 3 | 36,7 | 8,3 | 20 | 3 | 39,9 | 9,6 |

(Continua)

Tabela A.V.1 – Peso verde (MV) e peso seco (MS) da parte aérea do trigo, colhido ao afilhamento, por solo e repetição (conclusão)

| Solo n.º | Rep. | Produção (g/vaso) | | Solo n.º | Rep. | Produção (g/vaso) | |
|-------------|------|-------------------|-----|-------------|------|-------------------|-----|
| | | MV | MS | | | MV | MS |
| 21 | 1 | 23,7 | 5,5 | 26 | 1 | 29,7 | 7,4 |
| 21 | 2 | 25,2 | 6,1 | 26 | 2 | 28,4 | 7,0 |
| 21 | 3 | 24,8 | 6,0 | 26 | 3 | 29,9 | 7,2 |
| 21-C | 1 | 28,3 | 6,6 | 27 | 1 | 15,6 | 3,5 |
| 21-C | 2 | 29,7 | 6,7 | 27 | 2 | 15,7 | 3,4 |
| 21-C | 3 | 30,4 | 7,1 | 27 | 3 | 16,5 | 3,7 |
| 22 | 1 | 15,8 | 3,6 | 27-C | 1 | 20,5 | 5,5 |
| 22 | 2 | 15,8 | 3,5 | 27-C | 2 | 23,2 | 5,3 |
| 22 | 3 | 15,6 | 3,6 | 27-C | 3 | 24,5 | 6,2 |
| 22-C | 1 | 20,8 | 5,0 | 28 | 1 | 18,3 | 4,7 |
| 22-C | 2 | 19,7 | 4,5 | 28 | 2 | 18,7 | 4,7 |
| 22-C | 3 | 20,8 | 4,9 | 28 | 3 | 19,0 | 4,8 |
| 23 | 1 | 15,7 | 4,0 | 29 | 1 | 25,4 | 6,2 |
| 23 | 2 | 14,6 | 3,4 | 29 | 2 | 26,1 | 6,2 |
| 23 | 3 | 14,5 | 3,5 | 29 | 3 | 25,5 | 6,1 |
| 24 | 1 | 7,7 | 1,7 | 30 | 1 | 16,5 | 3,7 |
| 24 | 2 | 7,2 | 1,6 | 30 | 2 | 16,3 | 3,6 |
| 24 | 3 | 11,6 | 2,2 | 30 | 3 | 15,4 | 3,5 |
| 24-C | 1 | 16,7 | 3,4 | 31 | 1 | 18,1 | 4,6 |
| 24-C | 2 | 12,5 | 2,8 | 31 | 2 | 18,6 | 4,2 |
| 24-C | 3 | 13,2 | 2,8 | 31 | 3 | 19,0 | 4,6 |
| 25 | 1 | 19,4 | 4,7 | 32 | 1 | 14,5 | 3,4 |
| 25 | 2 | 18,7 | 4,2 | 32 | 2 | 14,1 | 3,4 |
| 25 | 3 | 20,0 | 4,8 | 32 | 3 | 14,7 | 3,5 |
| 25-C | 1 | 26,7 | 6,3 | | | | |
| 25-C | 2 | 26,9 | 6,3 | | | | |
| 25-C | 3 | 28,0 | 7,0 | | | | |

Tabela A.V.2 – Concentrações médias de nutrientes na parte aérea do trigo, obtidas por tratamento experimental (expressas na matéria seca a 100-105 °C)

| Solo | N | P | K | Ca | Mg | S | Fe | Mn | Zn | Cu | B |
|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|------|----|-----|-----|
| | (%) | | | | | | (mg·kg ⁻¹) | | | | |
| 1 | 5,65 | 0,29 | 3,74 | 0,62 | 0,24 | 0,48 | 87 | 533 | 25 | < 5 | 29 |
| 1-C | 4,19 | 0,35 | 2,91 | 0,60 | 0,20 | 0,38 | 65 | 151 | 13 | < 5 | < 5 |
| 2 | 2,09 | 0,26 | 2,32 | 0,31 | 0,10 | 0,23 | 29 | 30 | 37 | 7 | 6 |
| 3 | 3,47 | 0,46 | 4,41 | 0,42 | 0,14 | 0,32 | 53 | 23 | 53 | 9 | 6 |
| 4 | 2,71 | 0,34 | 2,76 | 0,31 | 0,15 | 0,31 | 45 | 82 | 22 | 5 | 247 |
| 4-C | 2,71 | 0,36 | 2,31 | 0,47 | 0,15 | 0,33 | 48 | 38 | 12 | 7 | 25 |
| 5 | 4,39 | 0,17 | 2,50 | 0,21 | 0,16 | 0,40 | 73 | 679 | 29 | 17 | 15 |
| 5-C | 4,33 | 0,48 | 2,17 | 0,85 | 0,16 | 0,38 | 65 | 105 | 22 | 13 | 9 |
| 6 | 2,97 | 0,37 | 2,63 | 0,44 | 0,17 | 0,43 | 51 | 42 | 17 | 7 | 7 |
| 7 | 2,54 | 0,14 | 2,50 | 0,31 | 0,12 | 0,31 | 44 | 24 | 16 | 5 | 14 |
| 8 | 2,54 | 0,42 | 2,50 | 0,47 | 0,14 | 0,38 | 51 | 405 | 38 | 6 | 27 |
| 8-C | 3,06 | 0,45 | 2,78 | 0,53 | 0,15 | 0,42 | 56 | 111 | 33 | 6 | 9 |
| 9 | 2,42 | 0,64 | 3,04 | 0,25 | 0,15 | 0,40 | 52 | 96 | 21 | < 5 | 13 |
| 10 | 2,32 | 0,24 | 2,46 | 0,28 | 0,10 | 0,26 | 45 | 35 | 27 | < 5 | 15 |
| 11 | 2,59 | 0,22 | 2,00 | 0,47 | 0,13 | 0,27 | 40 | 18 | 28 | < 5 | 13 |
| 12 | 4,42 | 0,18 | 3,57 | 0,73 | 0,22 | 0,71 | 53 | 99 | 69 | 30 | 5 |
| 13 | 5,61 | 0,38 | 3,63 | 0,73 | 0,25 | 0,55 | 88 | 1342 | 24 | < 5 | 34 |
| 13-C | 4,71 | 0,38 | 3,08 | 0,68 | 0,23 | 0,47 | 88 | 225 | 13 | < 5 | 9 |
| 14 | 4,06 | 0,26 | 4,36 | 0,33 | 0,19 | 0,52 | 57 | 83 | 37 | 8 | 15 |
| 15 | 3,67 | 0,21 | 4,20 | 0,47 | 0,14 | 0,58 | 53 | 30 | 25 | 7 | 6 |
| 16 | 2,87 | 0,23 | 3,14 | 0,21 | 0,13 | 0,34 | 41 | 58 | 14 | < 5 | 13 |
| 17 | 2,71 | 0,34 | 2,58 | 0,29 | 0,10 | 0,36 | 37 | 35 | 21 | < 5 | 22 |
| 18 | 2,63 | 0,55 | 2,59 | 0,18 | 0,09 | 0,43 | 47 | 148 | 13 | 5 | 12 |
| 18-C | 2,85 | 0,52 | 2,97 | 0,27 | 0,12 | 0,40 | 59 | 122 | 14 | 7 | 12 |
| 19 | 3,78 | 0,28 | 4,68 | 0,36 | 0,17 | 0,37 | 50 | 10 | 31 | 7 | 11 |
| 20 | 2,26 | 0,48 | 2,08 | 0,36 | 0,15 | 0,30 | 43 | 77 | 25 | < 5 | 30 |
| 21 | 2,79 | 0,56 | 2,08 | 0,32 | 0,18 | 0,36 | 48 | 194 | 16 | < 5 | 7 |
| 21-C | 2,96 | 0,62 | 2,53 | 0,37 | 0,18 | 0,42 | 53 | 142 | 15 | < 5 | 11 |
| 22 | 3,12 | 0,68 | 3,06 | 0,14 | 0,32 | 0,45 | 62 | 167 | 34 | 6 | 15 |
| 22-C | 3,25 | 0,65 | 3,32 | 0,38 | 0,21 | 0,46 | 78 | 151 | 21 | 7 | 8 |
| 23 | 3,16 | 0,14 | 2,86 | 0,38 | 0,24 | 0,40 | 44 | 34 | 30 | 6 | < 5 |
| 24 | 4,82 | 0,23 | 3,37 | 0,36 | 0,20 | 0,36 | 60 | 192 | 21 | < 5 | 18 |
| 24-C | 4,37 | 0,23 | 3,77 | 0,44 | 0,22 | 0,36 | 58 | 83 | 15 | < 5 | 11 |
| 25 | 2,50 | 0,77 | 2,70 | 0,46 | 0,14 | 0,49 | 54 | 189 | 13 | < 5 | 20 |
| 25-C | 2,51 | 0,47 | 2,31 | 0,55 | 0,15 | 0,37 | 50 | 84 | 7 | < 5 | 13 |
| 26 | 2,27 | 0,36 | 2,93 | 0,27 | 0,09 | 0,36 | 51 | 73 | 30 | 7 | 17 |

(continua)

Tabela A.V.2 - Concentrações médias de nutrientes na parte aérea do trigo, obtidas por tratamento experimental (expressas na matéria seca a 100-105 °C) (conclusão)

| | N | P | K | Ca | Mg | S | Fe | Mn | Zn | Cu | B |
|-------|------|------|------|------|------|------|------------------------|-----|----|-----|-----|
| Solo | (%) | | | | | | (mg·kg ⁻¹) | | | | |
| S27 | 2,70 | 0,51 | 3,00 | 0,32 | 0,16 | 0,56 | 62 | 249 | 15 | < 5 | 34 |
| S27-C | 2,39 | 0,38 | 2,40 | 0,35 | 0,14 | 0,48 | 53 | 100 | 13 | < 5 | 7 |
| S28 | 2,16 | 0,60 | 2,52 | 0,22 | 0,12 | 0,44 | 33 | 99 | 15 | < 5 | 8 |
| S29 | 2,59 | 0,59 | 2,70 | 0,34 | 0,15 | 0,52 | 49 | 117 | 19 | 5 | 8 |
| S30 | 3,06 | 0,55 | 2,97 | 0,53 | 0,10 | 0,49 | 45 | 44 | 12 | < 5 | < 5 |
| S31 | 3,26 | 0,46 | 3,41 | 0,42 | 0,13 | 0,60 | 47 | 90 | 20 | 5 | 6 |
| S32 | 3,48 | 0,50 | 3,27 | 0,39 | 0,15 | 0,78 | 54 | 118 | 18 | 6 | < 5 |

Tabela A.V.3 – pH(H₂O), pH(CaCl₂), teor de Cd extraível com CaCl₂ 0,01 M e com NH₄NO₃ 1 M nos solos no início do ensaio com trigo

| Solo n.º | Rep. | pH(H ₂ O) (1:2,5) | pH(CaCl ₂) (1:5) | Cd _{CaCl₂} (µg·kg ⁻¹) | Cd _{NH₄NO₃} (µg·kg ⁻¹) |
|-------------|------|---------------------------------|---------------------------------|--|--|
| 1 | 1 | 4,70 | 4,30 | 5,7 | 4,7 |
| 1 | 2 | 4,65 | 4,30 | 5,8 | 5,0 |
| 1 | 3 | 4,70 | 4,30 | 5,0 | 4,8 |
| 1-C | 1 | 6,90 | 6,70 | <1,5 | <0,8 |
| 1-C | 2 | 7,10 | 6,70 | <1,5 | <0,8 |
| 1-C | 3 | 7,05 | 6,70 | <1,5 | <0,8 |
| 2 | 1 | 6,00 | 5,65 | 3,3 | 4,8 |
| 2 | 2 | 6,05 | 5,75 | 3,7 | 4,2 |
| 2 | 3 | 5,90 | 5,65 | 4,0 | 4,3 |
| 3 | 1 | 6,15 | 5,90 | 5,2 | 2,4 |
| 3 | 2 | 6,15 | 5,90 | 3,7 | 2,4 |
| 3 | 3 | 6,25 | 5,90 | 4,3 | 2,3 |
| 4 | 1 | 5,15 | 4,55 | 4,1 | 4,5 |
| 4 | 2 | 5,15 | 4,55 | 3,9 | 4,3 |
| 4 | 3 | 5,10 | 4,55 | 4,1 | 4,7 |
| 4-C | 1 | 7,10 | 6,75 | <1,5 | <0,8 |
| 4-C | 2 | 7,20 | 6,75 | <1,5 | <0,8 |
| 4-C | 3 | 7,50 | 6,80 | <1,5 | <0,8 |
| 5 | 1 | 4,30 | 3,95 | 7,5 | 12,0 |
| 5 | 2 | 4,30 | 3,95 | 7,1 | 12,1 |
| 5 | 3 | 4,25 | 3,95 | 9,2 | 11,2 |
| 5-C | 1 | 6,45 | 6,25 | <1,5 | <0,8 |
| 5-C | 2 | 6,45 | 6,25 | <1,5 | <0,8 |
| 5-C | 3 | 6,50 | 6,25 | <1,5 | <0,8 |
| 6 | 1 | 6,90 | 6,30 | <1,5 | 1,9 |
| 6 | 2 | 6,90 | 6,30 | <1,5 | 2,0 |
| 6 | 3 | 6,90 | 6,30 | <1,5 | 1,9 |
| 7 | 1 | 5,80 | 5,20 | 4,1 | 2,8 |
| 7 | 2 | 5,80 | 5,20 | 4,0 | 3,1 |
| 7 | 3 | 5,80 | 5,20 | 4,0 | 2,7 |
| 8 | 1 | 4,40 | 3,95 | 10,3 | 15,3 |
| 8 | 2 | 4,40 | 3,95 | 10,5 | 13,3 |
| 8 | 3 | 4,40 | 3,95 | 10,7 | 15,3 |
| 8-C | 1 | 7,40 | 7,10 | <1,5 | <0,8 |
| 8-C | 2 | 7,35 | 7,15 | <1,5 | <0,8 |
| 8-C | 3 | 7,45 | 7,15 | <1,5 | <0,8 |

(continua)

Tabela A.V.3 – pH(H₂O), pH(CaCl₂), teor de Cd extraível com CaCl₂ 0,01 M e com NH₄NO₃ 1 M nos solos no início do ensaio com trigo (continuação)

| Solo n.º | Rep. | Cd _{CaCl₂} (µg·kg ⁻¹) | Cd _{NH₄NO₃} (µg·kg ⁻¹) | pH(H ₂ O) (1:2,5) | pH(CaCl ₂) (1:5) |
|-------------|------|--|--|---------------------------------|---------------------------------|
| 9 | 1 | 3,9 | 3,0 | 5,75 | 5,30 |
| 9 | 2 | 4,3 | 3,0 | 5,75 | 5,30 |
| 9 | 3 | 3,8 | 3,0 | 5,70 | 5,30 |
| 10 | 1 | 12,3 | 6,8 | 5,75 | 5,30 |
| 10 | 2 | 11,7 | 5,0 | 5,75 | 5,35 |
| 10 | 3 | 13,2 | 8,7 | 5,60 | 5,20 |
| 11 | 1 | <1,5 | 0,8 | 7,35 | 7,15 |
| 11 | 2 | <1,5 | 0,9 | 7,35 | 7,15 |
| 11 | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,35 | 7,15 |
| 12 | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,95 | 7,45 |
| 12 | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,95 | 7,45 |
| 12 | 3 | <1,5 | <0,8 | 8,00 | 7,45 |
| 13 | 1 | 5,0 | 4,0 | 4,35 | 4,00 |
| 13 | 2 | 4,5 | 3,9 | 4,35 | 4,00 |
| 13 | 3 | 5,1 | 3,9 | 4,35 | 4,00 |
| 13-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 8,00 | 7,50 |
| 13-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,90 | 7,50 |
| 13-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,90 | 7,50 |
| 14 | 1 | 12,1 | 17,9 | 6,00 | 5,55 |
| 14 | 2 | 12,3 | 19,2 | 6,00 | 5,55 |
| 14 | 3 | 11,8 | 18,3 | 6,00 | 5,55 |
| 15 | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,90 | 7,55 |
| 15 | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,90 | 7,55 |
| 15 | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,80 | 7,55 |
| 16 | 1 | 5,0 | 8,0 | 5,80 | 5,25 |
| 16 | 2 | 4,9 | 8,9 | 5,80 | 5,20 |
| 16 | 3 | 5,0 | 7,7 | 5,80 | 5,20 |
| 17 | 1 | 2,0 | 0,9 | 5,75 | 5,15 |
| 17 | 2 | 1,9 | <0,8 | 5,75 | 5,15 |
| 17 | 3 | 1,9 | 0,8 | 5,75 | 5,15 |
| 18 | 1 | 5,8 | 8,1 | 5,25 | 4,70 |
| 18 | 2 | 6,0 | 7,8 | 5,25 | 4,70 |
| 18 | 3 | 5,9 | 8,0 | 5,30 | 4,70 |
| 18-C | 1 | 2,7 | 1,9 | 5,70 | 5,45 |
| 18-C | 2 | 2,5 | 2,1 | 5,70 | 5,45 |
| 18-C | 3 | 2,3 | 2,0 | 5,70 | 5,45 |

(continua)

Tabela A.V.3 – pH(H₂O), pH(CaCl₂), teor de Cd extraível com CaCl₂ 0,01 M e com NH₄NO₃ 1 M nos solos no início do ensaio com trigo (continuação)

| Solo n.º | Rep. | Cd _{CaCl₂} (µg·kg ⁻¹) | Cd _{NH₄NO₃} (µg·kg ⁻¹) | pH(H ₂ O) (1:2,5) | pH(CaCl ₂) (1:5) |
|-------------|------|--|--|---------------------------------|---------------------------------|
| 19 | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,80 | 7,45 |
| 19 | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,80 | 7,45 |
| 19 | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,80 | 7,45 |
| 20 | 1 | 4,8 | 1,6 | 5,85 | 5,25 |
| 20 | 2 | 4,7 | 1,7 | 5,75 | 5,20 |
| 20 | 3 | 4,5 | 1,6 | 5,75 | 5,20 |
| 21 | 1 | 8,9 | 11,0 | 5,35 | 4,90 |
| 21 | 2 | 9,0 | 10,7 | 5,30 | 4,90 |
| 21 | 3 | 9,0 | 10,7 | 5,30 | 4,90 |
| 21-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,25 | 6,85 |
| 21-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,30 | 6,90 |
| 21-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,20 | 6,90 |
| 22 | 1 | 5,3 | 2,3 | 5,20 | 4,95 |
| 22 | 2 | 5,0 | 2,3 | 5,15 | 4,80 |
| 22 | 3 | 4,7 | 2,3 | 5,10 | 4,80 |
| 22-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,90 | 7,70 |
| 22-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,90 | 7,70 |
| 22-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,90 | 7,75 |
| 23 | 1 | <1,5 | <0,8 | 8,10 | 7,60 |
| 23 | 2 | <1,5 | <0,8 | 8,10 | 7,60 |
| 23 | 3 | <1,5 | <0,8 | 8,10 | 7,60 |
| 24 | 1 | 8,0 | 4,2 | 4,90 | 4,50 |
| 24 | 2 | 8,0 | 4,4 | 4,90 | 4,50 |
| 24 | 3 | 7,7 | 4,3 | 4,90 | 4,50 |
| 24-C | 1 | 4,4 | 2,9 | 5,00 | 4,80 |
| 24-C | 2 | 4,3 | 2,8 | 5,00 | 4,80 |
| 24-C | 3 | 4,3 | 2,9 | 5,00 | 4,80 |
| 25 | 1 | 4,9 | 4,7 | 4,60 | 4,15 |
| 25 | 2 | 5,2 | 4,5 | 4,60 | 4,15 |
| 25 | 3 | 4,5 | 4,6 | 4,55 | 4,15 |
| 25-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 6,70 | 6,35 |
| 25-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 6,70 | 6,40 |
| 25-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 6,65 | 6,40 |
| 26 | 1 | 11,7 | 12,1 | 5,95 | 5,40 |
| 26 | 2 | 12,3 | 11,7 | 6,20 | 5,40 |
| 26 | 3 | 11,6 | 11,8 | 5,95 | 5,40 |

(continua)

Tabela A.V.3 – pH(H₂O), pH(CaCl₂), teor de Cd extraível com CaCl₂ 0,01 M e com NH₄NO₃ 1 M nos solos no início do ensaio com trigo (conclusão)

| Solo n.º | Rep. | Cd _{CaCl₂} (µg·kg ⁻¹) | Cd _{NH₄NO₃} (µg·kg ⁻¹) | pH(H ₂ O) (1:2,5) | pH(CaCl ₂) (1:5) |
|-------------|------|--|--|---------------------------------|---------------------------------|
| 27 | 1 | 4,8 | 5,0 | 5,00 | 4,15 |
| 27 | 2 | 5,0 | 6,1 | 4,95 | 4,15 |
| 27 | 3 | 4,9 | 5,0 | 5,00 | 4,15 |
| 27-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 6,30 | 5,85 |
| 27-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 6,45 | 6,05 |
| 27-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 6,50 | 6,05 |
| 28 | 1 | 2,1 | 1,7 | 6,30 | 5,80 |
| 28 | 2 | 2,3 | 1,7 | 6,30 | 5,80 |
| 28 | 3 | 2,1 | 1,8 | 6,30 | 5,75 |
| 29 | 1 | 4,6 | 4,0 | 5,60 | 5,10 |
| 29 | 2 | 4,7 | 4,1 | 5,60 | 5,10 |
| 29 | 3 | 4,5 | 4,1 | 5,60 | 5,10 |
| 30 | 1 | <1,5 | <0,8 | 8,15 | 7,60 |
| 30 | 2 | <1,5 | <0,8 | 8,15 | 7,60 |
| 30 | 3 | <1,5 | <0,8 | 8,15 | 7,60 |
| 31 | 1 | <1,5 | 1,4 | 7,05 | 6,60 |
| 31 | 2 | <1,5 | 1,4 | 7,05 | 6,60 |
| 31 | 3 | <1,5 | 1,5 | 7,05 | 6,60 |
| 32 | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,60 | 6,85 |
| 32 | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,60 | 6,85 |
| 32 | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,60 | 6,85 |

Tabela A.V.4 – Teor de Cd na parte aérea do trigo, colhido ao afilhamento, por solo e repetição (expresso na matéria seca a 100-105 °C)

| Solo n.º | Rep. | Cd na MS (mg·kg ⁻¹) | Solo n.º | Rep. | Cd na MS (mg·kg ⁻¹) |
|-------------|------|------------------------------------|-------------|------|------------------------------------|
| 1 | 1 | 0,061 | 10 | 1 | 0,147 |
| 1 | 2 | 0,060 | 10 | 2 | 0,112 |
| 1 | 3 | 0,065 | 10 | 3 | 0,132 |
| 1-C | 1 | 0,190 | 11 | 1 | 0,118 |
| 1-C | 2 | 0,189 | 11 | 2 | 0,117 |
| 1-C | 3 | 0,193 | 11 | 3 | 0,148 |
| 2 | 1 | 0,065 | 12 | 1 | 0,042 |
| 2 | 2 | 0,067 | 12 | 2 | 0,036 |
| 2 | 3 | 0,057 | 12 | 3 | 0,036 |
| 3 | 1 | 0,153 | 13 | 1 | 0,072 |
| 3 | 2 | 0,155 | 13 | 2 | |
| 3 | 3 | 0,143 | 13 | 3 | 0,085 |
| 4 | 1 | 0,044 | 13-C | 1 | 0,103 |
| 4 | 2 | 0,043 | 13-C | 2 | |
| 4 | 3 | 0,041 | 13-C | 3 | 0,115 |
| 4-C | 1 | 0,096 | 14 | 1 | 0,220 |
| 4-C | 2 | 0,092 | 14 | 2 | 0,191 |
| 4-C | 3 | 0,086 | 14 | 3 | 0,256 |
| 5 | 1 | 0,072 | 15 | 1 | 0,057 |
| 5 | 2 | 0,074 | 15 | 2 | 0,075 |
| 5 | 3 | 0,067 | 15 | 3 | 0,068 |
| 5-C | 1 | 0,175 | 16 | 1 | 0,060 |
| 5-C | 2 | 0,191 | 16 | 2 | 0,062 |
| 5-C | 3 | 0,140 | 16 | 3 | 0,047 |
| 6 | 1 | 0,024 | 17 | 1 | 0,044 |
| 6 | 2 | 0,033 | 17 | 2 | 0,040 |
| 6 | 3 | 0,026 | 17 | 3 | 0,041 |
| 7 | 1 | 0,052 | 18 | 1 | 0,064 |
| 7 | 2 | 0,055 | 18 | 2 | 0,068 |
| 7 | 3 | 0,050 | 18 | 3 | 0,064 |
| 8 | 1 | 0,106 | 18-C | 1 | 0,171 |
| 8 | 2 | 0,092 | 18-C | 2 | 0,144 |
| 8 | 3 | 0,104 | 18-C | 3 | 0,142 |
| 8-C | 1 | 0,151 | 19 | 1 | 0,042 |
| 8-C | 2 | 0,153 | 19 | 2 | 0,047 |
| 8-C | 3 | 0,160 | 19 | 3 | 0,045 |
| 9 | 1 | 0,096 | 20 | 1 | 0,090 |
| 9 | 2 | 0,119 | 20 | 2 | 0,087 |
| 9 | 3 | 0,100 | 20 | 3 | 0,084 |

(Continua)

Tabela A.V.4 – Teor de Cd na parte aérea do trigo, colhido ao afilhamento, por solo e repetição (expresso na matéria seca a 100-105 °C) (conclusão)

| Solo n.º | Rep. | Cd na MS (mg·kg ⁻¹) | Solo n.º | Rep. | Cd na MS (mg·kg ⁻¹) |
|-------------|------|------------------------------------|-------------|------|------------------------------------|
| 21 | 1 | 0,121 | 26 | 1 | 0,095 |
| 21 | 2 | 0,123 | 26 | 2 | 0,072 |
| 21 | 3 | 0,103 | 26 | 3 | 0,079 |
| 21-C | 1 | 0,220 | 27 | 1 | 0,070 |
| 21-C | 2 | 0,214 | 27 | 2 | 0,091 |
| 21-C | 3 | 0,203 | 27 | 3 | |
| 22 | 1 | 0,106 | 27-C | 1 | |
| 22 | 2 | 0,101 | 27-C | 2 | 0,105 |
| 22 | 3 | 0,087 | 27-C | 3 | 0,102 |
| 22-C | 1 | 0,109 | 28 | 1 | 0,025 |
| 22-C | 2 | 0,107 | 28 | 2 | 0,026 |
| 22-C | 3 | 0,105 | 28 | 3 | 0,029 |
| 23 | 1 | 0,038 | 29 | 1 | 0,050 |
| 23 | 2 | 0,034 | 29 | 2 | 0,052 |
| 23 | 3 | 0,037 | 29 | 3 | 0,056 |
| 24 | 1 | 0,037 | 30 | 1 | 0,086 |
| 24 | 2 | 0,025 | 30 | 2 | 0,088 |
| 24 | 3 | 0,035 | 30 | 3 | 0,078 |
| 24-C | 1 | 0,054 | 31 | 1 | 0,132 |
| 24-C | 2 | | 31 | 2 | 0,168 |
| 24-C | 3 | 0,047 | 31 | 3 | 0,135 |
| 25 | 1 | 0,077 | 32 | 1 | 0,219 |
| 25 | 2 | 0,074 | 32 | 2 | 0,183 |
| 25 | 3 | 0,074 | 32 | 3 | 0,180 |
| 25-C | 1 | 0,077 | | | |
| 25-C | 2 | 0,080 | | | |
| 25-C | 3 | 0,100 | | | |

ANEXO VI

Dados relativos ao ensaio em vaso com alface (V1A)

ÍNDICE DE TABELAS DO ANEXO VI

| | | |
|---------------|---|-----|
| A.VI.1 | Peso verde (MV) e peso seco (MS) da alface (parte aérea), por solo e repetição | 382 |
| A.VI.2 | Concentrações médias de nutrientes na parte aérea da alface, obtidas por tratamento experimental | 384 |
| A.VI.3 | Teor de Cd na alface, expresso na matéria seca a 105 °C e no peso fresco, por solo e repetição | 386 |
| A.VI.4 | pH(H ₂ O), pH(CaCl ₂), teor de Cd extraível com CaCl ₂ 0,01 M e com NH ₄ NO ₃ 1 M nos solos no início do ensaio com alface..... | 388 |

Tabela A.VI.1 - Peso verde (MV) e peso seco (MS) da alface (parte aérea), por solo e repetição

| Solo n.º | Rep. | Produção (g/vaso) | | Solo n.º | Rep. | Produção (g/vaso) | |
|-------------|------|-------------------|-----|-------------|------|-------------------|-----|
| | | MV | MS | | | MV | MS |
| 1 | 1 | | | 11 | 1 | 54,2 | 6,3 |
| 1 | 2 | | | 11 | 2 | 51,9 | 6,3 |
| 1 | 3 | | | 11 | 3 | 50,0 | 5,5 |
| 1-C | 1 | | | 12 | 1 | 17,8 | 1,5 |
| 1-C | 2 | 41,7 | 3,9 | 12 | 2 | 24,5 | 2,2 |
| 1-C | 3 | 42,1 | 3,5 | 12 | 3 | 18,3 | 1,5 |
| 2 | 1 | 81,1 | 8,2 | 13 | 1 | | |
| 2 | 2 | 74,7 | 7,7 | 13 | 2 | | |
| 2 | 3 | 79,3 | 7,7 | 13 | 3 | | |
| 3 | 1 | 70,3 | 7,2 | 13-C | 1 | 47,1 | 4,2 |
| 3 | 2 | 71,6 | 7,3 | 13-C | 2 | 32,4 | 2,7 |
| 3 | 3 | 71,2 | 6,6 | 13-C | 3 | 38,0 | 3,6 |
| 4 | 1 | 25,7 | 2,9 | 14 | 1 | | |
| 4 | 2 | 29,2 | 3,3 | 14 | 2 | | |
| 4 | 3 | 24,9 | 2,8 | 14 | 3 | | |
| 4-C | 1 | 57,8 | 5,6 | 15 | 1 | 26,4 | 2,6 |
| 4-C | 2 | 61,0 | 6,2 | 15 | 2 | 27,0 | 2,5 |
| 4-C | 3 | 57,5 | 5,3 | 15 | 3 | 26,9 | 2,6 |
| 5-C | 1 | 32,4 | 4,0 | 16 | 1 | 74,6 | 6,1 |
| 5-C | 2 | 42,0 | 4,0 | 16 | 2 | 79,2 | 7,0 |
| 5-C | 3 | 52,1 | 5,1 | 16 | 3 | 56,6 | 5,1 |
| 6 | 1 | 52,1 | 5,5 | 17 | 1 | 14,1 | 1,7 |
| 6 | 2 | 50,6 | 5,5 | 17 | 2 | 20,4 | 2,4 |
| 6 | 3 | 52,2 | 5,7 | 17 | 3 | 25,1 | 2,7 |
| 7 | 1 | 27,6 | 2,8 | 18 | 1 | 39,8 | 3,6 |
| 7 | 2 | 28,1 | 2,9 | 18 | 2 | 32,9 | 2,8 |
| 7 | 3 | 31,7 | 2,9 | 18 | 3 | 52,4 | 4,5 |
| 8 | 1 | | | 18-C | 1 | 53,5 | 5,4 |
| 8 | 2 | | | 18-C | 2 | 47,3 | 5,3 |
| 8 | 3 | | | 18-C | 3 | 47,6 | 4,6 |
| 8-C | 1 | 53,3 | 5,4 | 19 | 1 | 63,8 | 6,2 |
| 8-C | 2 | 52,0 | 4,5 | 19 | 2 | 65,7 | 6,6 |
| 8-C | 3 | 58,1 | 6,1 | 19 | 3 | 69,6 | 6,3 |
| 9 | 1 | 64,5 | 7,2 | 20 | 1 | 28,9 | 2,1 |
| 9 | 2 | 70,2 | 7,3 | 20 | 2 | 47,0 | 4,7 |
| 9 | 3 | 71,9 | 7,2 | 20 | 3 | 48,8 | 4,8 |
| 10 | 1 | 65,8 | 6,7 | 21 | 1 | 48,0 | 3,8 |
| 10 | 2 | 70,6 | 7,4 | 21 | 2 | 54,9 | 6,0 |
| 10 | 3 | 67,9 | 6,6 | 21 | 3 | 56,8 | 5,0 |

(continua)

Tabela A.VI.1 – Peso verde (MV) e peso seco (MS) da alface (parte aérea), por solo e repetição (conclusão)

| Solo n.º | Rep. | Produção (g/vaso) | | Solo n.º | Rep. | Produção (g/vaso) | |
|-------------|------|-------------------|-----|-------------|------|-------------------|-----|
| | | MV | MS | | | MV | MS |
| 21-C | 1 | 37,7 | 2,6 | 26 | 1 | 51,6 | 5,1 |
| 21-C | 2 | 67,3 | 7,3 | 26 | 2 | 49,6 | 5,1 |
| 21-C | 3 | 64,7 | 6,6 | 26 | 3 | 50,6 | 4,7 |
| 22 | 1 | 55,3 | 5,0 | 27 | 1 | | |
| 22 | 2 | | | 27 | 2 | | |
| 22 | 3 | 44,2 | 3,4 | 27 | 3 | | |
| 22-C | 1 | 60,8 | 6,0 | 27-C | 1 | 54,0 | 6,1 |
| 22-C | 2 | 43,3 | 3,8 | 27-C | 2 | 47,9 | 4,8 |
| 22-C | 3 | 63,1 | 5,8 | 27-C | 3 | 54,0 | 5,7 |
| 23 | 1 | 31,3 | 3,0 | 28 | 1 | 68,6 | 6,1 |
| 23 | 2 | 37,0 | 4,0 | 28 | 2 | 69,1 | 6,7 |
| 23 | 3 | 37,8 | 4,0 | 28 | 3 | 74,3 | 5,8 |
| 24 | 1 | | | 29 | 1 | 45,2 | 4,3 |
| 24 | 2 | | | 29 | 2 | 47,6 | 4,5 |
| 24 | 3 | | | 29 | 3 | 49,2 | 5,0 |
| 24-C | 1 | 24,8 | 2,3 | 30 | 1 | 65,7 | 6,5 |
| 24-C | 2 | 31,9 | 3,2 | 30 | 2 | 71,6 | 6,7 |
| 24-C | 3 | 32,1 | 3,1 | 30 | 3 | 66,6 | 6,4 |
| 25 | 1 | | | 31 | 1 | 63,8 | 5,8 |
| 25 | 2 | | | 31 | 2 | 58,6 | 4,9 |
| 25 | 3 | | | 31 | 3 | 64,8 | 5,2 |
| 25-C | 1 | 57,8 | 5,3 | 32 | 1 | 51,6 | 4,4 |
| 25-C | 2 | 57,0 | 5,2 | 32 | 2 | 47,1 | 3,8 |
| 25-C | 3 | 60,5 | 5,6 | 32 | 3 | 62,1 | 5,5 |

Tabela A.VI.2 – Concentrações médias de nutrientes na parte aérea da alface, obtidas por tratamento experimental (expressas na matéria seca a 100-105 °C)

| Solo | N | P | K | Ca | Mg | S | Fe | Mn | Zn | Cu | B |
|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|-----|----|-----|----|
| | (%) | | | | | | (mg·kg ⁻¹) | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | |
| 1-C | 3,12 | 0,34 | 3,41 | 1,70 | 0,62 | 0,21 | 277 | 318 | 12 | < 5 | 23 |
| 2 | 1,79 | 0,41 | 3,78 | 0,89 | 0,24 | 0,18 | 52 | 105 | 56 | 8 | 24 |
| 3 | 1,71 | 0,42 | 4,18 | 0,86 | 0,29 | 0,16 | 86 | 76 | 45 | 5 | 24 |
| 4 | 2,17 | 0,33 | 2,64 | 0,73 | 0,34 | 0,22 | 63 | 111 | 32 | < 5 | 46 |
| 4-C | 1,96 | 0,39 | 2,37 | 1,69 | 0,55 | 0,16 | 252 | 61 | 11 | < 5 | 38 |
| 5-C | 2,38 | 0,34 | 2,48 | 1,46 | 0,53 | 0,18 | 120 | 110 | 12 | 7 | 24 |
| 6 | 1,91 | 0,29 | 2,04 | 1,23 | 0,48 | 0,17 | 52 | 78 | 13 | < 5 | 27 |
| 7 | 2,78 | 0,27 | 2,83 | 0,76 | 0,31 | 0,22 | 55 | 105 | 32 | 6 | 27 |
| 8 | | | | | | | | | | | |
| 8-C | 2,09 | 0,42 | 2,86 | 1,34 | 0,47 | 0,17 | 182 | 139 | 17 | 6 | 21 |
| 9 | 1,91 | 0,46 | 2,85 | 0,87 | 0,35 | 0,19 | 51 | 246 | 19 | 5 | 27 |
| 10 | 2,15 | 0,32 | 2,10 | 1,05 | 0,38 | 0,23 | 201 | 322 | 80 | 5 | 33 |
| 11 | 1,72 | 0,27 | 1,59 | 1,48 | 0,29 | 0,15 | 99 | 97 | 18 | < 5 | 26 |
| 12 | 3,07 | 0,31 | 5,57 | 1,23 | 0,37 | 0,24 | 58 | 87 | 77 | 19 | 36 |
| 13 | | | | | | | | | | | |
| 13-C | 2,74 | 0,55 | 3,09 | 2,12 | 0,60 | 0,19 | 367 | 279 | 13 | < 5 | 24 |
| 14 | | | | | | | | | | | |
| 15 | 2,86 | 0,28 | 5,20 | 0,96 | 0,30 | 0,24 | 52 | 36 | 34 | 15 | 27 |
| 16 | 2,23 | 0,36 | 5,10 | 0,80 | 0,35 | 0,20 | 72 | 140 | 24 | < 5 | 32 |
| 17 | 2,23 | 0,35 | 2,85 | 0,77 | 0,35 | 0,19 | 72 | 54 | 21 | < 5 | 30 |
| 18 | 2,98 | 0,51 | 4,22 | 1,04 | 0,53 | 0,21 | 221 | 308 | 16 | 6 | 29 |
| 18-C | 2,09 | 0,47 | 3,36 | 0,72 | 0,43 | 0,25 | 78 | 435 | 20 | 6 | 32 |
| 19 | 1,85 | 0,25 | 4,62 | 0,85 | 0,29 | 0,17 | 38 | 27 | 27 | < 5 | 27 |
| 20 | 2,20 | 0,50 | 2,71 | 1,26 | 0,45 | 0,21 | 62 | 127 | 42 | < 5 | 37 |
| 21 | 3,11 | 0,56 | 2,27 | 0,91 | 0,46 | 0,22 | 69 | 407 | 22 | < 5 | 29 |
| 21-C | 2,59 | 0,59 | 2,35 | 1,31 | 0,61 | 0,19 | 82 | 230 | 18 | < 5 | 27 |
| 22 | 3,02 | 0,52 | 3,28 | 0,53 | 0,59 | 0,28 | 103 | 100 | 41 | < 5 | 28 |
| 22-C | 2,17 | 0,45 | 2,62 | 1,10 | 0,56 | 0,20 | 98 | 96 | 13 | < 5 | 23 |
| 23 | 2,47 | 0,23 | 2,37 | 0,99 | 0,60 | 0,22 | 48 | 34 | 19 | 7 | 26 |
| 24 | | | | | | | | | | | |
| 24-C | 2,71 | 0,28 | 3,37 | 0,94 | 0,49 | 0,20 | 71 | 57 | 22 | < 5 | 21 |
| 25 | | | | | | | | | | | |
| 25-C | 2,23 | 0,47 | 2,26 | 1,76 | 0,52 | 0,14 | 187 | 86 | 9 | < 5 | 26 |
| 26 | 2,23 | 0,28 | 3,48 | 0,76 | 0,33 | 0,22 | 62 | 200 | 43 | 10 | 28 |

(continua)

Tabela A.VI.2 - Concentrações médias de nutrientes na parte aérea da alface, obtidas por tratamento experimental (expressas na matéria seca a 100-105 °C) (conclusão)

| | N | P | K | Ca | Mg | S | Fe | Mn | Zn | Cu | B |
|-------|------|------|------|------|------|------|------------------------|-----|----|-----|----|
| Solo | (%) | | | | | | (mg·kg ⁻¹) | | | | |
| S27 | | | | | | | | | | | |
| S27-C | 1,53 | 0,35 | 2,38 | 1,03 | 0,48 | 0,12 | 118 | 109 | 12 | < 5 | 32 |
| S28 | 2,20 | 0,52 | 3,35 | 0,97 | 0,40 | 0,17 | 62 | 228 | 20 | < 5 | 28 |
| S29 | 2,24 | 0,50 | 2,65 | 0,88 | 0,40 | 0,20 | 63 | 299 | 22 | < 5 | 27 |
| S30 | 1,78 | 0,39 | 3,51 | 1,66 | 0,32 | 0,15 | 32 | 42 | 9 | < 5 | 31 |
| S31 | 2,10 | 0,42 | 4,34 | 1,12 | 0,25 | 0,13 | 37 | 133 | 16 | < 5 | 27 |
| S32 | 2,27 | 0,46 | 3,87 | 0,97 | 0,32 | 0,16 | 45 | 161 | 18 | < 5 | 23 |

Tabela A.VI.3 – Teor de Cd na alface, expresso na matéria seca a 105 °C e no peso fresco, por solo e repetição

| Solo n.º | Rep. | Cd na alface (mg·kg ⁻¹) | | Solo n.º | Rep. | Cd na alface (mg·kg ⁻¹) | |
|-------------|------|-------------------------------------|-------------|-------------|------|-------------------------------------|-------------|
| | | MS | peso fresco | | | MS | peso fresco |
| 1 | 1 | | | 11 | 1 | 0,437 | 0,045 |
| 1 | 2 | | | 11 | 2 | 0,351 | 0,039 |
| 1 | 3 | | | 11 | 3 | 0,438 | 0,044 |
| 1-C | 1 | | | 12 | 1 | 0,129 | 0,009 |
| 1-C | 2 | 0,278 | 0,022 | 12 | 2 | 0,107 | 0,008 |
| 1-C | 3 | 0,278 | 0,020 | 12 | 3 | 0,120 | 0,009 |
| 2 | 1 | 0,377 | 0,035 | 13 | 1 | | |
| 2 | 2 | 0,420 | 0,040 | 13 | 2 | | |
| 2 | 3 | 0,453 | 0,041 | 13 | 3 | | |
| 3 | 1 | 0,502 | 0,048 | 13-C | 1 | 0,317 | 0,025 |
| 3 | 2 | 0,590 | 0,055 | 13-C | 2 | 0,283 | 0,021 |
| 3 | 3 | 0,548 | 0,045 | 13-C | 3 | 0,277 | 0,022 |
| 4 | 1 | 0,235 | 0,023 | 14 | 1 | | |
| 4 | 2 | 0,243 | 0,024 | 14 | 2 | | |
| 4 | 3 | 0,234 | 0,022 | 14 | 3 | | |
| 4-C | 1 | 0,240 | 0,020 | 15 | 1 | 0,141 | 0,012 |
| 4-C | 2 | 0,206 | 0,019 | 15 | 2 | 0,141 | 0,011 |
| 4-C | 3 | 0,245 | 0,021 | 15 | 3 | 0,133 | 0,011 |
| 5-C | 1 | 0,267 | 0,028 | 16 | 1 | 0,539 | 0,039 |
| 5-C | 2 | 0,230 | 0,019 | 16 | 2 | 0,545 | 0,043 |
| 5-C | 3 | 0,204 | 0,017 | 16 | 3 | 0,534 | 0,043 |
| 6 | 1 | | | 17 | 1 | 0,142 | 0,015 |
| 6 | 2 | 0,124 | 0,012 | 17 | 2 | 0,119 | 0,012 |
| 6 | 3 | 0,124 | 0,012 | 17 | 3 | 0,177 | 0,016 |
| 7 | 1 | 0,279 | 0,024 | 18 | 1 | 0,262 | 0,020 |
| 7 | 2 | 0,279 | 0,025 | 18 | 2 | 0,332 | 0,024 |
| 7 | 3 | | | 18 | 3 | 0,303 | 0,022 |
| 8 | 1 | | | 18-C | 1 | | |
| 8 | 2 | | | 18-C | 2 | 0,347 | 0,033 |
| 8 | 3 | | | 18-C | 3 | 0,356 | 0,030 |
| 8-C | 1 | 0,266 | 0,024 | 19 | 1 | 0,186 | 0,016 |
| 8-C | 2 | 0,245 | 0,019 | 19 | 2 | 0,193 | 0,017 |
| 8-C | 3 | 0,217 | 0,021 | 19 | 3 | 0,208 | 0,017 |
| 9 | 1 | 0,392 | 0,039 | 20 | 1 | 0,348 | 0,022 |
| 9 | 2 | 0,423 | 0,041 | 20 | 2 | 0,277 | 0,025 |
| 9 | 3 | 0,362 | 0,032 | 20 | 3 | 0,299 | 0,026 |
| 10 | 1 | 0,634 | 0,058 | 21 | 1 | 0,456 | 0,031 |
| 10 | 2 | 0,607 | 0,057 | 21 | 2 | 0,335 | 0,032 |
| 10 | 3 | 0,621 | 0,055 | 21 | 3 | 0,381 | 0,029 |

(continua)

Tabela A.VI.3 – Teor de Cd na alface, expresso na matéria seca a 105 °C e no peso fresco, por solo e repetição (conclusão)

| Solo n.º | Rep. | Cd na alface (mg·kg ⁻¹) | | Solo n.º | Rep. | Cd na alface (mg·kg ⁻¹) | |
|-------------|------|-------------------------------------|-------------|-------------|------|-------------------------------------|-------------|
| | | MS | peso fresco | | | MS | peso fresco |
| 21-C | 1 | 0,552 | 0,032 | 26 | 1 | 0,203 | 0,016 |
| 21-C | 2 | 0,384 | 0,038 | 26 | 2 | 0,231 | 0,018 |
| 21-C | 3 | 0,477 | 0,044 | 26 | 3 | 0,233 | 0,019 |
| 22 | 1 | 0,226 | 0,017 | 27 | 1 | 0,436 | 0,037 |
| 22 | 2 | | | 27 | 2 | 0,441 | 0,039 |
| 22 | 3 | 0,228 | 0,015 | 27 | 3 | 0,472 | 0,038 |
| 22-C | 1 | 0,156 | 0,014 | 27-C | 1 | | |
| 22-C | 2 | 0,162 | 0,012 | 27-C | 2 | | |
| 22-C | 3 | 0,190 | 0,015 | 27-C | 3 | | |
| 23 | 1 | 0,210 | | 28 | 1 | 0,203 | 0,020 |
| 23 | 2 | 0,146 | 0,013 | 28 | 2 | 0,236 | 0,020 |
| 23 | 3 | 0,136 | 0,012 | 28 | 3 | 0,255 | 0,023 |
| 24 | 1 | | | 29 | 1 | 0,162 | 0,013 |
| 24 | 2 | | | 29 | 2 | 0,156 | 0,013 |
| 24 | 3 | | | 29 | 3 | 0,157 | 0,011 |
| 24-C | 1 | 0,086 | 0,007 | 30 | 1 | 0,283 | 0,023 |
| 24-C | 2 | 0,101 | 0,008 | 30 | 2 | 0,256 | 0,021 |
| 24-C | 3 | 0,104 | 0,008 | 30 | 3 | 0,308 | 0,028 |
| 25 | 1 | | | 31 | 1 | 0,260 | 0,023 |
| 25 | 2 | | | 31 | 2 | 0,286 | 0,024 |
| 25 | 3 | | | 31 | 3 | 0,304 | 0,026 |
| 25-C | 1 | 0,552 | 0,032 | 32 | 1 | 0,411 | 0,033 |
| 25-C | 2 | 0,384 | 0,038 | 32 | 2 | 0,434 | 0,031 |
| 25-C | 3 | 0,477 | 0,044 | 32 | 3 | 0,401 | 0,028 |

Tabela A.VI.4 – pH(H₂O), pH(CaCl₂), teor de Cd extraível com CaCl₂ 0,01 M e com NH₄NO₃ 1 M nos solos no início do ensaio com alfafa

| Solo n.º | Rep. | Cd _{CaCl₂} (µg·kg ⁻¹) | Cd _{NH₄NO₃} (µg·kg ⁻¹) | pH(H ₂ O) (1:2,5) | pH(CaCl ₂) (1:5) |
|-------------|------|--|--|---------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 1 | 4,4 | 4,9 | 4,55 | 4,20 |
| 1 | 2 | 4,7 | 4,9 | 4,60 | 4,20 |
| 1 | 3 | 4,8 | 4,4 | 4,60 | 4,20 |
| 1-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 6,85 | 6,60 |
| 1-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 6,75 | 6,60 |
| 1-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,10 | 6,80 |
| 2 | 1 | 4,5 | 4,0 | 5,95 | 5,45 |
| 2 | 2 | 4,7 | 4,8 | 5,90 | 5,45 |
| 2 | 3 | 4,9 | 4,3 | 5,90 | 5,45 |
| 3 | 1 | 3,9 | 2,8 | 6,10 | 5,85 |
| 3 | 2 | 3,9 | 2,7 | 6,15 | 5,85 |
| 3 | 3 | 4,7 | 2,9 | 6,10 | 5,85 |
| 4 | 1 | 3,7 | 4,5 | 5,10 | 4,50 |
| 4 | 2 | 4,5 | 4,4 | 5,10 | 4,50 |
| 4 | 3 | 4,4 | 4,9 | 5,05 | 4,50 |
| 4-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,10 | 6,70 |
| 4-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,10 | 6,70 |
| 4-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,00 | 6,70 |
| 5-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 6,00 | 5,75 |
| 5-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 6,05 | 5,75 |
| 5-C | 3 | <1,5 | 1,0 | 5,95 | 5,75 |
| 6 | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,25 | 6,60 |
| 6 | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,20 | 6,60 |
| 6 | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,25 | 6,60 |
| 7 | 1 | 3,3 | 2,8 | 5,80 | 5,20 |
| 7 | 2 | 3,1 | 2,6 | 5,80 | 5,20 |
| 7 | 3 | 3,0 | 2,4 | 5,85 | 5,20 |
| 8 | 1 | 8,0 | 11,0 | 4,35 | 3,85 |
| 8 | 2 | 8,1 | 10,6 | 4,35 | 3,85 |
| 8 | 3 | 7,9 | 10,9 | 4,35 | 3,85 |
| 8-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,15 | 7,00 |
| 8-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,15 | 7,00 |
| 8-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,20 | 7,00 |
| 9 | 1 | 3,5 | 2,9 | 5,75 | 5,25 |
| 9 | 2 | 3,7 | 3,1 | 5,75 | 5,25 |
| 9 | 3 | 3,6 | 3,0 | 5,75 | 5,25 |

(continua)

Tabela A.VI.4 – pH(H₂O), pH(CaCl₂), teor de Cd extraível com CaCl₂ 0,01 M e com NH₄NO₃ 1 M nos solos no início do ensaio com alface (continuação)

| Solo n.º | Rep. | Cd _{CaCl₂} (µg·kg ⁻¹) | Cd _{NH₄NO₃} (µg·kg ⁻¹) | pH(H ₂ O) (1:2,5) | pH(CaCl ₂) (1:5) |
|-------------|------|--|--|---------------------------------|---------------------------------|
| 10 | 1 | 14,9 | 12,5 | 5,05 | 4,75 |
| 10 | 2 | 15,6 | 12,8 | 5,05 | 4,75 |
| 10 | 3 | 14,7 | 12,1 | 5,05 | 4,75 |
| 11 | 1 | <1,5 | 1,2 | 7,35 | 7,15 |
| 11 | 2 | <1,5 | 1,1 | 7,35 | 7,15 |
| 11 | 3 | <1,5 | 1,1 | 7,40 | 7,15 |
| 12 | 1 | <1,5 | 1,0 | 8,00 | 7,50 |
| 12 | 2 | <1,5 | 1,0 | 8,00 | 7,50 |
| 12 | 3 | <1,5 | 1,0 | 8,00 | 7,50 |
| 13 | 1 | 4,4 | 4,1 | 4,40 | 3,95 |
| 13 | 2 | 4,4 | 4,1 | 4,35 | 3,95 |
| 13 | 3 | 4,1 | 3,6 | 4,35 | 3,95 |
| 13-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,10 | 6,85 |
| 13-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,20 | 7,00 |
| 13-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,45 | 7,15 |
| 14 | 1 | 9,7 | 21,1 | 6,10 | 5,55 |
| 14 | 2 | 11,0 | 22,4 | 6,00 | 5,50 |
| 14 | 3 | 11,3 | 21,3 | 5,95 | 5,55 |
| 15 | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,75 | 7,65 |
| 15 | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,75 | 7,65 |
| 15 | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,75 | 7,65 |
| 16 | 1 | 5,1 | 7,7 | 6,05 | 5,75 |
| 16 | 2 | 5,3 | 7,5 | 5,90 | 5,45 |
| 16 | 3 | 4,6 | 8,1 | 5,80 | 5,20 |
| 17 | 1 | <1,5 | 0,9 | 5,70 | 5,15 |
| 17 | 2 | 1,7 | 1,1 | 5,70 | 5,15 |
| 17 | 3 | 1,7 | 1,1 | 5,70 | 5,10 |
| 18 | 1 | 5,2 | 8,0 | 5,30 | 4,75 |
| 18 | 2 | 5,4 | 8,4 | 5,30 | 4,75 |
| 18 | 3 | 5,0 | 8,6 | 5,30 | 4,75 |
| 18-C | 1 | 1,8 | 2,3 | 6,05 | 5,85 |
| 18-C | 2 | 2,0 | 2,1 | 6,05 | 5,85 |
| 18-C | 3 | 1,7 | 2,2 | 6,00 | 5,85 |
| 19 | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,90 | 7,35 |
| 19 | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,85 | 7,35 |
| 19 | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,90 | 7,35 |

(continua)

Tabela A.VI.4 – pH(H₂O), pH(CaCl₂), teor de Cd extraível com CaCl₂ 0,01 M e com NH₄NO₃ 1 M nos solos no início do ensaio com alface (continuação)

| Solo n.º | Rep. | Cd _{CaCl₂} (µg·kg ⁻¹) | Cd _{NH₄NO₃} (µg·kg ⁻¹) | pH(H ₂ O) (1:2,5) | pH(CaCl ₂) (1:5) |
|-------------|------|--|--|---------------------------------|---------------------------------|
| 20 | 1 | 4,5 | 1,9 | 5,80 | 5,25 |
| 20 | 2 | 4,4 | 1,9 | 5,80 | 5,25 |
| 20 | 3 | 4,7 | 2,1 | 5,75 | 5,15 |
| 21 | 1 | 8,3 | 11,2 | 5,40 | 4,95 |
| 21 | 2 | 8,7 | 11,7 | 5,25 | 4,90 |
| 21 | 3 | 8,2 | 10,2 | 5,30 | 4,95 |
| 21-C | 1 | 1,8 | 1,6 | 6,85 | 6,50 |
| 21-C | 2 | <1,5 | 1,6 | 6,85 | 6,50 |
| 21-C | 3 | 1,7 | 1,5 | 6,85 | 6,50 |
| 22 | 1 | 4,2 | 2,4 | 5,20 | 4,90 |
| 22 | 2 | 3,7 | 2,5 | 5,20 | 4,75 |
| 22 | 3 | 4,1 | 2,3 | 5,15 | 4,75 |
| 22-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,20 | 6,95 |
| 22-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,25 | 6,95 |
| 22-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,25 | 7,00 |
| 23 | 1 | <1,5 | <0,8 | 8,10 | 7,55 |
| 23 | 2 | <1,5 | <0,8 | 8,10 | 7,55 |
| 23 | 3 | <1,5 | <0,8 | 8,10 | 7,55 |
| 24 | 1 | 6,8 | 5,4 | 4,85 | 4,45 |
| 24 | 2 | 7,1 | 5,2 | 4,85 | 4,45 |
| 24 | 3 | 6,7 | 5,1 | 4,90 | 4,45 |
| 24-C | 1 | 1,9 | 1,3 | 5,45 | 5,20 |
| 24-C | 2 | 2,0 | 1,2 | 5,50 | 5,15 |
| 24-C | 3 | 2,0 | 1,4 | 5,50 | 5,20 |
| 25 | 1 | 4,3 | 5,1 | 4,65 | 4,05 |
| 25 | 2 | 4,5 | 5,3 | 4,65 | 4,05 |
| 25 | 3 | 4,4 | 5,1 | 4,55 | 4,05 |
| 25-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 6,35 | 6,05 |
| 25-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 6,40 | 6,05 |
| 25-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 6,40 | 6,05 |
| 26 | 1 | 6,8 | 10,8 | 5,75 | 5,20 |
| 26 | 2 | 6,8 | 9,9 | 5,75 | 5,20 |
| 26 | 3 | 6,8 | 9,8 | 5,75 | 5,20 |
| 27 | 1 | 4,7 | 7,0 | 4,95 | 4,10 |
| 27 | 2 | 4,8 | 6,3 | 5,00 | 4,10 |
| 27 | 3 | 4,6 | 6,3 | 5,00 | 4,10 |

(continua)

Tabela A.VI.4 – pH(H₂O), pH(CaCl₂), teor de Cd extraível com CaCl₂ 0,01 M e com NH₄NO₃ 1 M nos solos no início do ensaio com alface (conclusão)

| Solo n.º | Rep. | Cd _{CaCl₂} (µg·kg ⁻¹) | Cd _{NH₄NO₃} (µg·kg ⁻¹) | pH(H ₂ O) (1:2,5) | pH(CaCl ₂) (1:5) |
|-------------|------|--|--|---------------------------------|---------------------------------|
| 27-C | 1 | <1,5 | <0,8 | 6,70 | 5,90 |
| 27-C | 2 | <1,5 | <0,8 | 6,80 | 5,95 |
| 27-C | 3 | <1,5 | <0,8 | 6,80 | 5,95 |
| 28 | 1 | 2,0 | 1,9 | 6,30 | 5,75 |
| 28 | 2 | 2,0 | 1,9 | 6,30 | 5,75 |
| 28 | 3 | 1,8 | 1,6 | 6,55 | 5,90 |
| 29 | 1 | 3,8 | 4,6 | 5,60 | 5,10 |
| 29 | 2 | 4,1 | 4,6 | 5,60 | 5,10 |
| 29 | 3 | 4,0 | 4,5 | 5,60 | 5,10 |
| 30 | 1 | <1,5 | <0,8 | 8,15 | 7,60 |
| 30 | 2 | <1,5 | <0,8 | 8,15 | 7,60 |
| 30 | 3 | <1,5 | <0,8 | 8,15 | 7,60 |
| 31 | 1 | <1,5 | 2,1 | 7,05 | 6,60 |
| 31 | 2 | <1,5 | 1,9 | 7,05 | 6,60 |
| 31 | 3 | <1,5 | 1,7 | 7,05 | 6,60 |
| 32 | 1 | <1,5 | <0,8 | 7,60 | 6,90 |
| 32 | 2 | <1,5 | <0,8 | 7,60 | 6,90 |
| 32 | 3 | <1,5 | <0,8 | 7,60 | 6,90 |

Dados relativos aos solos agrícolas e florestais

ÍNDICE DE TABELAS DO ANEXO VII

| | | |
|----------------|---|-----|
| A.VII.1 | Características físico químicas da camada superficial (0-20 cm) dos solos com ocupação agrícola, amostrados em Portugal Continental | 396 |
| A.VII.2 | Características físico químicas da camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos com ocupação florestal, amostrados em Portugal Continental | 400 |
| A.VII.3 | Teor de Cd extraível com CaCl_2 0,01 M, coeficiente de partição (K_D) e teores de Cd, Cu, Ni e Zn extraíveis com água-régia na camada superficial (0-20 cm) dos solos com ocupação agrícola amostrados em Portugal Continental | 405 |
| A.VII.4 | Teor de Cd extraível com CaCl_2 0,01 M e teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn extraíveis com água-régia na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos com ocupação florestal amostrados em Portugal Continental | 408 |

Tabela A.VII.1 – Características físico químicas da camada superficial (0-20 cm) dos solos com ocupação agrícola, amostrados em Portugal Continental

| N.º | Análise textural (%) | | | | | | pH | | Carb. | Catiões de troca | | | | | | | | V | | |
|---------|----------------------|--------|-------|------|------|--------|------------------|------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|--|------|-------|-------|------|---------------------|------|-----------------------|-----|
| estação | E.G. | Areia | Areia | | | | H ₂ O | H ₂ O | CaCl ₂ | tot | M.O. | Ca | Mg | K | Na | SCT | AP _(7,0) | | CTCp _(7,0) | |
| nível I | (% massa) | grossa | fina | Limo | Arg. | Class. | (1:2,5) | (1:5) | (1:5) | (g·kg ⁻¹) | (g·kg ⁻¹) | (cmol ⁺ ·kg ⁻¹) | | | | | | | | (%) |
| 14 | 22 | 45,4 | 36,4 | 10,7 | 7,5 | FA | 5,2 | 5,11 | 4,41 | | 57 | 1,7 | 0,5 | <0,22 | <0,14 | 2,3 | 6,5 | 8,8 | 27 | |
| 19 | 14 | 50,5 | 27,6 | 11,5 | 10,4 | FA | 4,4 | 4,61 | 4,22 | | 97 | <0,6 | <0,1 | <0,22 | <0,14 | 0,6 | 11,4 | 12,0 | 5 | |
| 23 | 15 | 56,1 | 26,6 | 10,5 | 6,8 | FA | 4,7 | 4,81 | 4,44 | | 43 | <0,6 | <0,1 | <0,22 | <0,14 | 0,4 | 7,3 | 7,7 | 6 | |
| 27 | 16 | 16,7 | 58,4 | 15,9 | 9,0 | FA | 5,0 | 5,09 | 4,38 | | 31 | 2,2 | 0,5 | 0,78 | <0,14 | 3,5 | 8,3 | 11,8 | 30 | |
| 32 | 13 | 49,7 | 30,7 | 10,6 | 9,0 | FA | 4,7 | 4,69 | 4,22 | | 49 | 0,9 | 0,3 | 0,23 | <0,14 | 1,5 | 7,5 | 9,0 | 17 | |
| 37 | 37 | 31,9 | 25,2 | 28,0 | 14,9 | F | 4,5 | 4,65 | 4,13 | | 89 | 2,4 | 0,5 | 0,90 | 0,15 | 4,0 | 10,0 | 13,9 | 28 | |
| 40 | 27 | 55,7 | 29,2 | 10,8 | 4,3 | AF | 5,5 | 5,51 | 4,78 | | 44 | 2,8 | 1,1 | 1,01 | <0,14 | 5,0 | 5,1 | 10,1 | 49 | |
| 44 | 26 | 47,8 | 34,6 | 9,6 | 8,0 | FA | 4,9 | 4,79 | 4,21 | | 37 | 1,2 | 0,3 | <0,22 | <0,14 | 1,7 | 5,2 | 6,9 | 25 | |
| 53 | 5 | 32,2 | 36,4 | 17,0 | 14,4 | FA | 5,2 | 5,24 | 4,53 | | 66 | 2,4 | 1,7 | 0,23 | 0,18 | 4,6 | 8,0 | 12,6 | 36 | |
| 57 | 14 | 27,0 | 41,2 | 24,8 | 7,0 | FA | 5,7 | 5,62 | 4,85 | | 14 | 1,1 | <0,1 | <0,22 | <0,14 | 1,3 | 1,8 | 3,0 | 42 | |
| 59 | 23 | 12,6 | 32,9 | 18,7 | 35,8 | FG | 8,3 | 8,37 | 7,62 | 107 | 11 | 19,2 | 1,9 | 0,46 | <0,14 | 21,6 | 0,0 | 21,6 | 100 | |
| 60 | 24 | 25,4 | 53,5 | 17,0 | 4,1 | FA | 6,1 | 6,20 | 5,19 | | 5,6 | 7,1 | 2,3 | <0,22 | <0,14 | 9,5 | 3,6 | 13,1 | 73 | |
| 66 | 32 | 53,0 | 28,2 | 10,6 | 8,2 | FA | 5,2 | 5,17 | 4,52 | | 50 | 3,2 | 0,9 | 0,55 | <0,14 | 4,8 | 5,4 | 10,2 | 47 | |
| 69 | 12 | 52,3 | 34,6 | 9,5 | 3,6 | AF | 4,4 | 4,44 | 3,82 | | 23 | 1,2 | 0,3 | 0,25 | <0,14 | 1,8 | 5,5 | 7,3 | 25 | |
| 70 | 36 | 39,4 | 42,2 | 12,1 | 6,3 | FA | 5,5 | 5,61 | 4,90 | | 7,1 | 2,2 | 1,4 | 0,26 | 0,37 | 4,2 | 1,8 | 5,9 | 70 | |
| 72 | 11 | 24,9 | 63,8 | 7,7 | 3,6 | AF | 6,2 | 6,29 | 5,50 | | 5,5 | 3,2 | 1,8 | <0,22 | <0,14 | 5,0 | 2,5 | 7,5 | 67 | |
| 73 | 18 | 19,1 | 39,8 | 28,9 | 12,2 | F | 6,7 | 6,73 | 6,05 | | 22 | 3,8 | 8,8 | <0,22 | <0,14 | 12,9 | 1,8 | 14,7 | 88 | |
| 78 | 6 | 46,7 | 37,2 | 9,6 | 6,5 | AF | 5,5 | 5,49 | 4,82 | | 32 | 3,0 | 0,7 | 0,35 | <0,14 | 4,1 | 3,9 | 8,0 | 51 | |
| 81 | 31 | 33,2 | 28,2 | 35,8 | 2,8 | FL | 6,3 | 6,26 | 5,35 | | 8,1 | 4,0 | 1,8 | <0,22 | <0,14 | 5,9 | 3,0 | 8,9 | 67 | |
| 82 | 18 | 29,8 | 55,5 | 12,6 | 2,1 | AF | 7,0 | 7,11 | 6,63 | | 17 | 5,4 | 0,5 | 0,47 | <0,14 | 6,3 | 0,9 | 7,2 | 88 | |
| 84 | 42 | 57,6 | 30,6 | 8,6 | 3,2 | AF | 5,2 | 5,31 | 4,50 | | 12 | 0,8 | 0,4 | 0,34 | <0,14 | 1,6 | 2,9 | 4,5 | 35 | |
| 90 | n.d. | 37,7 | 45,9 | 9,8 | 6,6 | AF | 5,4 | 5,30 | 4,73 | | 55 | 2,4 | 0,7 | 0,43 | <0,14 | 3,5 | 5,5 | 9,0 | 39 | |
| 93 | 9 | 33,5 | 41,2 | 19,9 | 5,4 | FA | 5,6 | 5,76 | 5,04 | | 12 | 5,8 | 1,5 | <0,22 | <0,14 | 7,5 | 4,4 | 11,9 | 63 | |
| 94 | 22 | 17,5 | 37,9 | 33,5 | 11,1 | FL | 7,7 | 7,78 | 7,16 | < 5 | 16 | 8,1 | 2,2 | <0,22 | 0,28 | 10,7 | 0,0 | 10,7 | 100 | |
| 97 | 18 | 49,1 | 34,6 | 12,7 | 3,6 | AF | 6,0 | 6,30 | 5,53 | | 28 | 3,5 | 0,5 | 0,25 | <0,14 | 4,3 | 2,9 | 7,2 | 60 | |
| 107 | 2 | 87,4 | 7,9 | 1,6 | 3,1 | A | 5,8 | 5,81 | 4,85 | | 7,5 | 1,2 | 0,1 | <0,22 | <0,14 | 1,4 | 2,3 | 3,7 | 39 | |
| 115 | 12 | 35,0 | 41,5 | 14,8 | 8,7 | FA | 5,0 | 5,18 | 4,33 | | 23 | 1,3 | 0,3 | 0,55 | <0,14 | 2,2 | 3,9 | 6,1 | 36 | |

(continua)

Tabela A.VII.1 – Características físico químicas da camada superficial (0-20 cm) dos solos com ocupação agrícola (continuação)

| N.º estação | E.G. | Análise textural (%) | | | | | pH | | | Carb. | | Catiões de troca | | | | | | | | V |
|----------------|-----------|----------------------|---------------|------|------|--------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|-----|-------|-------|------|---------------------|-----------------------|--|---|
| | | Areia grossa | Areia fina | Limo | Arg. | Class. | H ₂ O (1:2,5) | H ₂ O (1:5) | CaCl ₂ (1:5) | tot (g·kg ⁻¹) | M.O. (g·kg ⁻¹) | Ca | Mg | K | Na | SCT | AP _(7,0) | CTCp _(7,0) | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | (cmol ⁺ ·kg ⁻¹) | |
| nível I | (% massa) | | | | | | | | | | | | | | | | | | (%) | |
| 120 | 26 | 20,4 | 25,4 | 17,1 | 37,1 | FG | 7,5 | 8,03 | 7,26 | 17 | 9,3 | 16,8 | 2,9 | 0,36 | 0,35 | 20,5 | 0,0 | 20,5 | 100 | |
| 126 | 27 | 46,2 | 27,1 | 14,9 | 11,8 | FA | 5,1 | 5,04 | 4,40 | | 34 | 6,4 | 4,6 | 0,38 | <0,14 | 11,5 | 4,9 | 16,4 | 70 | |
| 141 | 10 | 43,7 | 33,8 | 11,4 | 11,1 | FA | 8,2 | 8,13 | 7,39 | 40 | 23 | 11,5 | 0,5 | 0,28 | <0,14 | 12,3 | 0,0 | 12,3 | 100 | |
| 142 | 13 | 5,6 | 26,3 | 34,8 | 33,2 | FGL | 8,1 | 8,13 | 7,43 | 43 | 24 | 15,3 | 1,6 | 1,13 | <0,14 | 18,1 | 0,0 | 18,1 | 100 | |
| 143 | 22 | 22,4 | 37,4 | 29,7 | 10,5 | FL | 5,8 | 5,81 | 4,90 | | 26 | 3,4 | 1,8 | 0,32 | <0,14 | 5,7 | 4,0 | 9,6 | 59 | |
| 149 | 23 | 54,5 | 26,9 | 12,0 | 6,6 | FA | 4,9 | 5,02 | 4,14 | | 17 | <0,6 | 0,1 | <0,22 | <0,14 | 0,8 | 3,9 | 4,7 | 18 | |
| 152 | 10 | 42,7 | 40,2 | 11,1 | 6,0 | FA | 5,5 | 5,47 | 4,54 | | 25 | 1,4 | 0,5 | <0,22 | <0,14 | 2,0 | 4,1 | 6,1 | 33 | |
| 165 | 23 | 40,4 | 30,6 | 17,2 | 11,8 | FA | 5,4 | 5,45 | 4,66 | | 60 | 3,2 | 0,6 | 0,49 | <0,14 | 4,4 | 6,5 | 10,9 | 40 | |
| 171 | 28 | 45,4 | 32,1 | 15,6 | 6,9 | FA | 5,1 | 5,10 | 4,21 | | 17 | <0,6 | 0,2 | <0,22 | <0,14 | 0,9 | 3,8 | 4,6 | 18 | |
| 176 | 30 | 26,6 | 29,4 | 10,6 | 33,4 | FGA | 7,3 | 7,80 | 7,03 | 11 | 16 | 22,5 | 2,9 | 1,03 | 0,17 | 26,6 | 0,0 | 26,6 | 100 | |
| 179 | 22 | 28,6 | 32,9 | 21,4 | 17,1 | F | 5,5 | 5,70 | 4,98 | | 34 | 2,4 | 0,9 | 0,41 | <0,14 | 3,7 | 5,1 | 8,8 | 42 | |
| 187 | 18 | 44,7 | 37,5 | 9,8 | 8,0 | FA | 5,8 | 6,02 | 5,18 | | 17 | 2,9 | 0,5 | 0,23 | <0,14 | 3,7 | 2,4 | 6,1 | 60 | |
| 188 | 14 | 12,3 | 41,3 | 20,2 | 26,2 | F | 8,2 | 8,23 | 7,42 | 87 | 20 | 18,5 | 1,7 | 0,53 | <0,14 | 20,9 | 0,0 | 20,9 | 100 | |
| 199 | 9 | 32,1 | 36,2 | 13,1 | 18,6 | FA | 5,4 | 5,57 | 4,93 | | 11 | 5,6 | 1,5 | 0,55 | <0,14 | 7,7 | 3,9 | 11,5 | 67 | |
| 202 | 19 | 8,9 | 36,9 | 27,7 | 26,6 | F | 8,3 | 8,38 | 7,49 | 57 | 12 | 14,2 | 0,6 | 0,41 | <0,14 | 15,3 | 0,0 | 15,3 | 100 | |
| 203 | 0 | 15,6 | 42,3 | 28,1 | 14,0 | F | 8,2 | 8,05 | 7,31 | < 5 | 16 | 11,0 | 1,5 | 0,27 | 0,14 | 12,9 | 0,0 | 12,9 | 100 | |
| 204 | 3 | 61,8 | 31,2 | 4,3 | 2,7 | A | 5,8 | 5,80 | 4,76 | | 14 | 0,9 | 0,2 | <0,22 | <0,14 | 1,2 | 2,9 | 4,1 | 30 | |
| 211 | 9 | 32,5 | 37,2 | 11,6 | 18,7 | FA | 6,9 | 7,03 | 6,27 | | 16 | 9,0 | 0,7 | 0,33 | <0,14 | 10,1 | 1,3 | 11,4 | 89 | |
| 213 | 7 | 64,0 | 18,3 | 7,3 | 10,4 | FA | 6,9 | 7,01 | 6,24 | | 29 | 7,1 | 1,2 | 0,35 | <0,14 | 8,7 | 0,4 | 9,1 | 96 | |
| 222 | 7 | 5,5 | 23,3 | 31,1 | 40,1 | GL | 8,3 | 8,41 | 7,71 | 106 | 22 | 19,5 | 1,1 | 0,45 | <0,14 | 21,2 | 0,0 | 21,2 | 100 | |
| 223 | 13 | 0,6 | 5,7 | 38,8 | 54,9 | GL | 5,7 | 5,72 | 4,99 | | 36 | 11,5 | 5,3 | 0,90 | 0,77 | 18,5 | 4,4 | 22,9 | 81 | |
| 224 | 1 | 67,7 | 28,1 | 3,1 | 1,1 | A | 6,2 | 6,19 | 5,47 | | 14 | 1,5 | 0,4 | 0,28 | 0,63 | 2,9 | 1,9 | 4,7 | 61 | |
| 230 | 14 | 29,7 | 28,0 | 32,2 | 10,1 | FL | 5,3 | 5,28 | 4,46 | | 21 | 2,2 | 1,1 | 0,37 | <0,14 | 3,8 | 4,1 | 7,9 | 48 | |
| 232 | 24 | 10,3 | 17,4 | 20,2 | 52,1 | G | 8,3 | 8,27 | 7,62 | 430 | 8,0 | 26,7 | 1,7 | <0,22 | 0,17 | 28,6 | 0,0 | 28,6 | 100 | |
| 233 | 9 | 2,5 | 6,4 | 48,4 | 42,7 | GL | 8,1 | 8,28 | 7,47 | < 5 | 33 | 10,9 | 5,9 | 2,05 | 5,50 | 24,3 | 0,0 | 24,3 | 100 | |
| 234 | 3 | 66,2 | 25,2 | 5,5 | 3,1 | A | 5,3 | 5,22 | 4,43 | | 13 | 1,0 | 0,2 | <0,22 | <0,14 | 1,4 | 2,1 | 3,4 | 40 | |
| 236 | 1 | 6,2 | 65,7 | 18,1 | 10,0 | FA | 6,6 | 6,73 | 5,98 | | 13 | 4,6 | 1,8 | 0,51 | <0,14 | 7,1 | 1,6 | 8,6 | 82 | |
| 237 | 3 | 25,0 | 58,5 | 9,8 | 6,7 | AF | 5,9 | 5,84 | 4,84 | | 7,3 | 2,1 | 1,1 | <0,22 | <0,14 | 3,5 | 1,9 | 5,3 | 65 | |

(continua)

Tabela A.VII.1 – Características físico químicas da camada superficial (0-20 cm) dos solos com ocupação agrícola (continuação)

| N.º | Análise textural (%) | | | | | | pH | | | Carb. | | Catiões de troca | | | | | | | AP _(7,0) | CTCp _(7,0) | V |
|---------|----------------------|--------|-------|------|------|--------|------------------|------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|--|------|-------|-------|------|-----|------|---------------------|-----------------------|---|
| estação | E.G. | Areia | Areia | | | | H ₂ O | H ₂ O | CaCl ₂ | tot | M.O. | Ca | Mg | K | Na | SCT | | | | | |
| nível I | (% massa) | grossa | fina | Limo | Arg. | Class. | (1:2,5) | (1:5) | (1:5) | (g·kg ⁻¹) | (g·kg ⁻¹) | (cmol ⁺ ·kg ⁻¹) | | | | | | | | | |
| 239 | 16 | 16,7 | 36,2 | 15,3 | 31,8 | FG | 7,9 | 8,08 | 7,40 | < 5 | 13 | 14,2 | 2,6 | 0,37 | <0,14 | 17,3 | 0,0 | 17,3 | 100 | | |
| 252 | 13 | 10,0 | 41,7 | 24,3 | 24,0 | F | 6,5 | 6,47 | 5,64 | | 11 | 5,4 | 1,7 | <0,22 | <0,14 | 7,3 | 1,6 | 8,9 | 82 | | |
| 257 | 4 | 49,0 | 33,0 | 7,1 | 10,9 | FA | 7,0 | 6,89 | 6,19 | | 11 | 3,1 | 0,7 | 0,45 | <0,14 | 4,3 | 0,8 | 5,1 | 85 | | |
| 258 | 4 | 41,6 | 34,0 | 6,8 | 17,6 | FA | 5,4 | 5,36 | 4,42 | | 13 | 2,3 | 2,2 | 0,59 | 0,45 | 5,5 | 3,2 | 8,7 | 64 | | |
| 263 | 18 | 40,7 | 37,7 | 9,1 | 12,5 | FA | 5,9 | 5,73 | 4,87 | | 14 | 3,4 | 1,4 | 0,23 | <0,14 | 5,0 | 2,7 | 7,7 | 66 | | |
| 272 | 7 | 29,7 | 38,2 | 9,9 | 22,2 | FGA | 6,3 | 6,46 | 5,79 | | 12 | 3,9 | 2,2 | 0,23 | <0,14 | 6,4 | 1,9 | 8,3 | 77 | | |
| 276 | 2 | 75,5 | 19,4 | 1,6 | 3,5 | A | 5,8 | 6,08 | 5,31 | | 10 | 1,0 | 0,3 | <0,22 | <0,14 | 1,5 | 1,3 | 2,8 | 53 | | |
| 279 | 25 | 46,9 | 39,2 | 8,3 | 5,6 | AF | 5,6 | 5,47 | 4,71 | | 21 | 2,5 | 0,9 | 0,27 | <0,14 | 3,8 | 2,5 | 6,3 | 60 | | |
| 280 | 3 | 48,1 | 35,2 | 8,9 | 7,8 | FA | 5,9 | 5,84 | 4,78 | | 8,7 | 3,1 | 1,3 | <0,22 | <0,14 | 4,6 | 3,1 | 7,7 | 60 | | |
| 287 | 9 | 28,9 | 51,5 | 11,1 | 8,5 | FA | 5,8 | 5,56 | 4,55 | | 16 | 3,2 | 2,1 | <0,22 | <0,14 | 5,6 | 3,2 | 8,8 | 63 | | |
| 288 | 19 | 24,6 | 55,0 | 10,3 | 10,1 | FA | 6,3 | 6,35 | 5,44 | | 12 | 4,8 | 1,7 | <0,22 | 0,19 | 6,9 | 2,2 | 9,1 | 76 | | |
| 290 | 13 | 24,9 | 51,2 | 11,2 | 12,7 | FA | 6,3 | 6,32 | 5,61 | | 15 | 5,2 | 1,8 | 0,23 | <0,14 | 7,3 | 1,9 | 9,2 | 79 | | |
| 295 | 3 | 58,4 | 32,0 | 6,6 | 3,1 | A | 5,4 | 5,52 | 4,94 | | 10 | 0,8 | 0,5 | 0,33 | 0,29 | 2,0 | 1,6 | 3,5 | 56 | | |
| 297 | 21 | 30,3 | 49,7 | 9,9 | 10,1 | FA | 7,4 | 7,42 | 6,57 | < 5 | 15 | 9,2 | 6,8 | 0,27 | 0,45 | 16,8 | 1,5 | 18,3 | 92 | | |
| 303 | 12 | 57,3 | 26,2 | 10,3 | 6,2 | FA | 6,0 | 6,06 | 5,06 | | 9,0 | 0,8 | 0,2 | 0,26 | <0,14 | 1,3 | 2,7 | 3,9 | 32 | | |
| 304 | 33 | 33,1 | 32,2 | 12,3 | 22,4 | FGA | 7,2 | 7,21 | 6,32 | < 5 | 12 | 6,1 | 2,3 | 0,47 | 0,22 | 9,1 | 2,1 | 11,1 | 82 | | |
| 306 | 37 | 23,8 | 42,8 | 14,1 | 19,3 | FA | 6,1 | 6,08 | 5,12 | | 14 | 7,3 | 2,7 | 0,64 | <0,14 | 10,8 | 2,8 | 13,5 | 80 | | |
| 308 | 15 | 27,8 | 37,1 | 19,7 | 15,4 | F | 8,2 | 8,27 | 7,63 | 281 | 36 | 14,7 | 0,7 | 0,59 | <0,14 | 16,0 | 0,0 | 16,0 | 100 | | |
| 314 | 18 | 20,4 | 43,0 | 18,3 | 18,3 | F | 6,0 | 6,36 | 5,53 | | 10 | 3,1 | 1,5 | <0,22 | 0,26 | 5,0 | 2,4 | 7,4 | 68 | | |
| 315 | 16 | 21,5 | 32,1 | 34,0 | 12,4 | FL | 5,3 | 5,43 | 4,42 | | 17 | 2,3 | 1,1 | <0,22 | 0,19 | 3,7 | 4,2 | 7,9 | 47 | | |
| 316 | 20 | 21,5 | 24,3 | 18,6 | 35,6 | FG | 5,8 | 5,92 | 4,85 | | 11 | 6,9 | 2,6 | <0,22 | 0,23 | 9,9 | 3,1 | 13,0 | 76 | | |
| 318 | 23 | 15,7 | 21,6 | 16,3 | 46,4 | G | 7,5 | 7,47 | 6,61 | < 5 | 14 | 18,2 | 11,6 | 0,31 | 0,15 | 30,2 | 1,6 | 31,8 | 95 | | |
| 324 | 19 | 39,9 | 31,3 | 19,5 | 9,3 | FA | 5,0 | 5,27 | 4,48 | | 15 | 1,6 | 0,8 | 0,29 | 0,14 | 2,8 | 2,7 | 5,5 | 51 | | |
| 325 | 43 | 36,1 | 29,2 | 18,3 | 16,4 | F | 5,3 | 5,38 | 4,63 | | 15 | 3,2 | 1,6 | <0,22 | 0,17 | 5,2 | 3,8 | 9,0 | 58 | | |
| 329 | 13 | 22,4 | 21,2 | 34,9 | 21,5 | FL | 5,8 | 5,79 | 4,96 | | 31 | 2,0 | 1,1 | 0,31 | 0,17 | 3,6 | 4,7 | 8,3 | 43 | | |
| 331 | 19 | 30,5 | 25,4 | 30,3 | 13,8 | FL | 5,7 | 5,87 | 5,11 | | 45 | 3,7 | 2,2 | 0,33 | 0,21 | 6,4 | 5,3 | 11,7 | 55 | | |
| 332 | 19 | 27,3 | 40,6 | 19,5 | 12,6 | FA | 5,6 | 5,51 | 4,50 | | 12 | 1,7 | 1,3 | <0,22 | <0,14 | 3,2 | 4,1 | 7,3 | 44 | | |
| 333 | 13 | 26,3 | 27,9 | 25,1 | 20,8 | F | 6,0 | 5,93 | 4,90 | | 7,9 | 4,0 | 2,8 | <0,22 | 0,25 | 7,2 | 3,7 | 10,9 | 66 | | |

(continua)

Tabela A.VII.1 – Características físico químicas da camada superficial (0-20 cm) dos solos com ocupação agrícola, amostrados em Portugal Continental (conclusão)

| N.º | Análise textural (%) | | | | | | pH | | | Carb. | | Catiões de troca | | | | | AP _(7,0) | CTCp _(7,0) | V |
|---------|----------------------|--------|------|------|------|--------|------------------|------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|--|------|-------|-------|------|---------------------|-----------------------|-----|
| estação | E.G. | Areia | | Limo | Arg. | Class. | H ₂ O | H ₂ O | CaCl ₂ | tot | M.O. | Ca | Mg | K | Na | SCT | | | |
| nível I | (% massa) | grossa | fina | | | | (1:2,5) | (1:5) | (1:5) | (g·kg ⁻¹) | (g·kg ⁻¹) | (cmol ⁺ ·kg ⁻¹) | | | | | | | |
| 336 | 15 | 11,2 | 22,1 | 37,8 | 28,9 | FGL | 4,7 | 4,67 | 4,20 | | 29 | <0,6 | 1,8 | <0,22 | 1,32 | 3,7 | 5,9 | 9,6 | 39 |
| 341 | 28 | 34,5 | 37,9 | 17,5 | 10,1 | FA | 5,7 | 5,47 | 4,55 | | 12 | 2,2 | 1,4 | 0,25 | <0,14 | 3,9 | 4,7 | 8,6 | 45 |
| 345 | 15 | 21,4 | 23,7 | 30,9 | 24,0 | FL | 8,4 | 8,40 | 7,53 | 9 | 17 | 8,5 | 2,9 | 0,29 | 0,20 | 11,8 | 0,0 | 11,8 | 100 |
| 350 | 9 | 43,8 | 33,3 | 12,4 | 10,5 | FA | 4,8 | 4,81 | 4,22 | | 71 | 1,2 | 0,3 | 0,25 | <0,14 | 1,9 | 7,3 | 9,2 | 20 |
| 356 | 16 | 28,9 | 39,8 | 23,2 | 8,1 | FA | 5,3 | 5,26 | 4,33 | | 10 | 2,5 | 0,9 | <0,22 | <0,14 | 3,5 | 3,9 | 7,4 | 48 |
| 357 | 18 | 12,8 | 68,8 | 11,7 | 6,7 | FA | 4,8 | 4,85 | 4,08 | | 9,5 | 0,6 | 0,3 | <0,22 | <0,14 | 1,0 | 2,6 | 3,6 | 28 |
| 359 | 30 | 23,1 | 31,6 | 34,8 | 10,5 | FL | 6,1 | 6,09 | 5,24 | | 12 | 3,9 | 0,7 | <0,22 | <0,14 | 4,8 | 2,4 | 7,2 | 67 |
| 361 | 21 | 53,2 | 29,6 | 12,4 | 4,8 | AF | 5,5 | 5,50 | 4,56 | | 14 | 1,4 | 0,4 | 0,88 | <0,14 | 2,6 | 3,1 | 5,7 | 46 |
| 362 | 38 | 10,0 | 53,2 | 16,2 | 20,6 | FGA | 5,9 | 6,05 | 5,29 | | 21 | 6,9 | 1,9 | 0,53 | <0,14 | 9,4 | 3,2 | 12,6 | 75 |
| 366 | 17 | 16,9 | 43,5 | 24,8 | 14,8 | F | 5,0 | 5,08 | 4,29 | | 32 | <0,6 | <0,1 | <0,22 | <0,14 | 0,8 | 5,8 | 6,6 | 12 |
| 368 | 18 | 18,2 | 38,2 | 31,0 | 12,6 | FL | 5,6 | 5,64 | 4,70 | | 23 | 1,9 | 1,2 | <0,22 | <0,14 | 3,2 | 4,0 | 7,2 | 45 |
| 369 | 41 | 39,4 | 34,3 | 17,6 | 8,7 | FA | 5,1 | 5,04 | 4,07 | | 14 | 0,6 | 0,4 | 0,29 | <0,14 | 1,3 | 3,8 | 5,1 | 26 |
| 370 | 8 | 16,1 | 61,4 | 11,3 | 11,1 | FA | 5,4 | 5,37 | 4,43 | | 16 | 2,5 | 2,0 | 0,39 | <0,14 | 4,9 | 3,2 | 8,1 | 61 |
| 377 | 19 | 23,5 | 40,4 | 14,8 | 21,3 | FGA | 7,6 | 7,66 | 7,02 | < 5 | 13 | 10,3 | 2,6 | 0,49 | 0,14 | 13,6 | 0,6 | 14,2 | 96 |
| 382 | 16 | 19,2 | 52,1 | 22,1 | 6,6 | FA | 5,7 | 5,85 | 5,06 | | 16 | 3,8 | 1,0 | 0,27 | <0,14 | 5,2 | 2,5 | 7,6 | 68 |
| 384 | 14 | 24,7 | 42,6 | 26,2 | 6,5 | FA | 5,2 | 5,25 | 4,27 | | 13 | 1,1 | 0,5 | 0,29 | <0,14 | 2,0 | 4,4 | 6,3 | 31 |
| 385 | 14 | 6,6 | 61,6 | 8,9 | 22,9 | FGA | 7,2 | 7,39 | 6,69 | < 5 | 11 | 15,5 | 4,6 | 0,32 | <0,14 | 20,5 | 1,0 | 21,5 | 95 |
| 386 | 8 | 18,7 | 29,2 | 40,4 | 11,7 | FL | 5,8 | 5,76 | 4,89 | | 18 | 2,0 | 1,0 | <0,22 | <0,14 | 3,2 | 3,0 | 6,2 | 51 |
| 389 | 11 | 29,3 | 34,7 | 28,2 | 7,8 | F | 5,5 | 5,38 | 4,27 | | 11 | 4,5 | 2,1 | <0,22 | <0,14 | 6,9 | 5,1 | 11,9 | 58 |
| 396 | 32 | 20,6 | 55,2 | 11,6 | 12,6 | FA | 4,7 | 4,74 | 3,86 | | 11 | 0,7 | 0,4 | <0,22 | <0,14 | 1,3 | 3,7 | 5,0 | 26 |
| 397 | 25 | 40,9 | 38,4 | 12,3 | 8,4 | FA | 6,1 | 6,14 | 5,40 | | 24 | 1,9 | 0,8 | <0,22 | <0,14 | 3,0 | 1,6 | 4,6 | 65 |
| 398 | 40 | 40,6 | 38,5 | 13,3 | 7,6 | FA | 6,0 | 5,88 | 4,80 | | 7,1 | 3,3 | 1,8 | <0,22 | 0,15 | 5,4 | 2,9 | 8,3 | 65 |
| 399 | 5 | 8,9 | 63,9 | 18,6 | 8,6 | FA | 6,7 | 6,69 | 6,16 | | 27 | 5,4 | 1,9 | 0,35 | <0,14 | 7,8 | 2,1 | 9,9 | 79 |
| 402 | 18 | 38,7 | 35,3 | 15,5 | 10,5 | FA | 6,1 | 6,27 | 5,40 | | 9,4 | 2,5 | 1,7 | <0,22 | <0,14 | 4,5 | 3,2 | 7,7 | 59 |
| 405 | 12 | 6,1 | 24,3 | 35,1 | 34,5 | FGL | 8,5 | 8,44 | 7,65 | 182 | 25 | 16,5 | 0,9 | 0,35 | <0,14 | 17,9 | 0,0 | 17,9 | 100 |
| 411 | 20 | 57,3 | 37,2 | 4,4 | 1,1 | A | 7,0 | 6,81 | 5,98 | | 8,8 | 1,8 | 0,2 | <0,22 | <0,14 | 2,1 | 1,5 | 3,6 | 59 |

Tabela A.VII.2 – Características físico químicas da camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos com ocupação florestal, amostrados em Portugal Continental

| N.º estação | E.G. | Dap da t.f. (kg·m ⁻³) | Análise textural (%) | | | | pH | pH | Carb. | M.O. | Catiões de troca | | | | | Al | Acidez | Tipo de | |
|----------------|------|---|----------------------|----------|-----------------------|-------|------------------|-------------------|--------|------|------------------|-------|-----------------------|-----------------------|--|-------|--------|---------|------------------------|
| | | | | | | | H ₂ O | CaCl ₂ | tot | | Ca | Mg | K | Na | SCT | troca | troca | solo | Material |
| | | | nível I | (% vol.) | (kg·m ⁻³) | Areia | Limo | Arg. | Class. | | (1:5) | (1:5) | (g·kg ⁻¹) | (g·kg ⁻¹) | (cmol ⁺ ·kg ⁻¹) | | | | |
| 9 | 25 | 639 | 73,2 | 17,6 | 9,3 | SL | 4,2 | 4,2 | | 166 | 0,18 | <0,15 | <0,10 | <0,12 | 0,55 | 3,00 | 3,51 | UM | granito |
| 10 | 17 | 785 | 68,9 | 25,2 | 5,8 | SL | 5,1 | 4,1 | | 85 | 0,73 | 0,30 | <0,10 | <0,12 | 1,26 | 1,98 | 2,54 | UM | depósitos coluviais |
| 15 | 37 | 945 | 64,2 | 24,2 | 11,7 | SL | 5,0 | 4,1 | | 57 | 0,29 | 0,42 | 0,18 | <0,12 | 1,01 | 2,02 | 2,70 | RG | gnaisse |
| 17 | 37 | 658 | 84,7 | 10,9 | 4,4 | LS | 4,8 | 4,1 | | 141 | 0,29 | 0,15 | <0,10 | <0,12 | 0,66 | 2,89 | 3,63 | UM | granito |
| 26 | 12 | 719 | 73,8 | 19,7 | 6,6 | SL | 5,1 | 4,3 | | 96 | <0,12 | <0,15 | <0,10 | <0,12 | 0,49 | 1,42 | 1,98 | CM | granito |
| 28 | 18 | 756 | 81,4 | 13,6 | 5,0 | LS | 5,2 | 4,3 | | 125 | <0,12 | <0,15 | <0,10 | <0,12 | 0,49 | 1,38 | 1,98 | UM | granito |
| 31 | 35 | 697 | 71,6 | 19,9 | 8,5 | SL | 3,9 | 3,6 | | 177 | <0,12 | <0,15 | <0,10 | <0,12 | 0,49 | 5,71 | 6,10 | UM | granito |
| 33 | 33 | 689 | 65,5 | 22,8 | 11,7 | SL | 4,4 | 3,6 | | 56 | 0,68 | 0,99 | 0,27 | <0,12 | 2,06 | 1,92 | 2,67 | CM | granito |
| 38 | 11 | 942 | 77,1 | 15,5 | 7,3 | SL | 4,8 | 4,2 | | 68 | <0,12 | <0,15 | <0,10 | <0,12 | 0,49 | 1,94 | 2,72 | UM | granito |
| 39 | 35 | 866 | 76,9 | 15,4 | 7,8 | SL | 5,0 | 4,2 | | 58 | 0,22 | 0,18 | 0,14 | <0,12 | 0,66 | 1,66 | 2,21 | UM | granito |
| 46 | 46 | 588 | 51,2 | 36,9 | 11,9 | L | 5,4 | 4,5 | | 132 | 0,87 | 0,39 | 0,70 | <0,12 | 2,08 | 1,23 | <1,7 | RG | filitos |
| 47 | 34 | 1139 | 48,4 | 41,9 | 9,7 | L | 5,9 | 5,1 | | 33 | 1,91 | 0,95 | 0,39 | <0,12 | 3,37 | <0,10 | <1,7 | CM | filitos |
| 58 | 22 | 887 | 74,0 | 20,0 | 6,0 | SL | 4,6 | 3,9 | | 64 | 1,77 | 1,02 | 0,75 | <0,12 | 3,65 | <0,10 | 1,86 | RG | granito |
| 67 | 27 | 885 | 49,8 | 42,6 | 7,6 | L | 5,9 | 5,4 | | 49 | 4,38 | 2,60 | 2,50 | <0,12 | 9,60 | <0,10 | <1,7 | RG | micaxistos |
| 99 | 28 | 831 | 83,2 | 12,1 | 4,7 | LS | 4,8 | 3,8 | | 109 | <0,12 | <0,15 | <0,10 | <0,12 | 0,49 | 1,88 | 2,45 | UM | granito |
| 100 | 14 | 856 | 76,1 | 18,3 | 5,6 | LS | 4,7 | 3,8 | | 58 | 0,47 | 0,36 | <0,10 | <0,12 | 1,05 | 1,71 | 2,23 | UM | granito |
| 101 | 26 | 703 | 75,1 | 15,8 | 9,1 | SL | 4,5 | 3,8 | | 101 | <0,12 | 0,17 | <0,10 | <0,12 | 0,51 | 2,56 | 2,28 | RG | granito |
| 102 | 24 | 848 | 75,2 | 17,6 | 7,2 | SL | 5,3 | 4,4 | | 44 | <0,12 | 0,53 | <0,10 | <0,12 | 0,87 | 0,97 | 2,24 | UM | granito |
| 109 | 16 | 667 | 32,7 | 52,9 | 14,4 | SiL | 4,5 | 4,0 | | 113 | <0,12 | <0,15 | <0,10 | 0,18 | 0,55 | 1,66 | 1,79 | UM | micaxistos |
| 111 | 34 | 828 | 76,3 | 17,6 | 6,1 | LS | 4,3 | 3,7 | | 59 | <0,12 | 0,53 | 0,10 | <0,12 | 0,87 | 3,92 | 5,98 | RG | granito |
| 112 | 15 | 749 | 72,5 | 19,3 | 8,2 | SL | 5,3 | 4,4 | | 78 | 0,81 | 0,44 | 0,22 | <0,12 | 1,59 | 1,12 | 2,04 | UM | granito |
| 113 | 35 | 952 | 82,7 | 12,8 | 4,4 | LS | 4,8 | 4,0 | | 53 | 0,37 | 0,36 | 0,30 | <0,12 | 1,16 | 1,31 | 1,78 | RG | granito |
| 119 | 0 | 1465 | 96,7 | 2,6 | 0,7 | S | 5,0 | 3,9 | | 7,3 | <0,12 | <0,15 | <0,10 | <0,12 | 0,49 | 0,24 | <1,7 | PZ | areia de dunas |
| 121 | 41 | 712 | 33,8 | 33,5 | 32,7 | CL | 4,8 | 4,1 | | 86 | 0,46 | <0,15 | 0,12 | 0,12 | 0,85 | 1,72 | 1,80 | UM | filitos |

[#] Agrupamento principal de solo: AL - Alissolo; AR - Arenossolo; CL - Calcissolo; CM - Cambissolo; GL - Gleysolo; LP - Leptossolo; LX - Lixissolo; LV - Luvisolo; PL - Planossolo; PT - Plinthossolo; PZ - Podzol; RG - Regossolo; UM – Umbrissolo.

Tabela A.VII.2 – Características físico químicas da camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos com ocupação florestal, amostrados em Portugal Continental (continuação)

| N.º estação | E.G. | Dap da t.f. (kg·m ⁻³) | Análise textural (%) | | | | pH | pH | Carb. | M.O. | Catiões de troca | | | | | Al | Acidez | Tipo de | Material |
|----------------|------|---|----------------------|----------|-----------------------|-------|------------------|-------------------|--------|------|------------------|-------|-----------------------|-----------------------|--|-------|--------|---------|-----------------------|
| | | | | | | | H ₂ O | CaCl ₂ | tot | | Ca | Mg | K | Na | SCT | troca | troca | solo | |
| | | | nível I | (% vol.) | (kg·m ⁻³) | Areia | Limo | Arg. | Class. | | (1:5) | (1:5) | (g·kg ⁻¹) | (g·kg ⁻¹) | (cmol ⁺ ·kg ⁻¹) | | | | |
| 122 | 27 | 687 | 26,3 | 62,1 | 11,5 | SiL | 4,3 | 3,7 | | 182 | <0,12 | 0,37 | <0,10 | 0,13 | 0,72 | 4,53 | 4,87 | CM | filitos |
| 123 | 25 | 793 | 83,5 | 11,5 | 5,0 | LS | 4,7 | 4,1 | | 121 | 0,18 | 0,20 | <0,10 | <0,12 | 0,60 | 1,35 | 2,78 | UM | granito |
| 129 | 2 | 1355 | 94,5 | 3,2 | 2,3 | S | 6,1 | 5,1 | | 11 | 1,28 | 0,75 | 0,70 | <0,12 | 2,85 | <0,10 | <1,7 | AR | areia de dunas |
| 132 | 25 | 784 | 66,9 | 21,9 | 11,2 | SL | 4,2 | 3,4 | | 189 | 1,54 | 0,74 | 0,15 | 0,16 | 2,59 | 4,04 | 5,16 | UM | slope deposits |
| 134 | 31 | 1013 | 75,2 | 17,3 | 7,5 | SL | 4,9 | 4,0 | | 46 | 1,53 | 1,46 | 0,33 | <0,12 | 3,44 | 1,24 | <1,7 | RG | granito |
| 140 | 1 | 1351 | 45,6 | 33,9 | 20,4 | L | 5,2 | 4,1 | | 12 | 0,61 | 2,26 | 0,20 | 0,14 | 3,20 | 0,98 | <1,7 | GL | areias do quartenário |
| 153 | 9 | 1467 | 67,2 | 24,5 | 8,4 | SL | 5,4 | 4,6 | | 6,1 | 0,53 | <0,15 | <0,10 | <0,12 | 0,90 | <0,10 | <1,7 | RG | depósitos |
| 160 | 32 | 833 | 44,4 | 43,0 | 12,7 | L | 4,7 | 4,0 | | 50 | 0,66 | 0,37 | 0,16 | <0,12 | 1,30 | 1,28 | 2,67 | RG | ardósia |
| 170 | 52 | 983 | 33,2 | 52,3 | 14,6 | SL | 5,2 | 4,2 | | 71 | 0,29 | 0,40 | <0,10 | <0,12 | 0,91 | 0,99 | <1,7 | RG | filitos |
| 177 | 27 | 974 | 52,0 | 19,6 | 28,4 | SCL | 4,6 | 4,0 | | 35 | 0,25 | <0,15 | 0,10 | <0,12 | 0,62 | 2,19 | 2,26 | RG | residual loam |
| 178 | 19 | 1101 | 74,6 | 12,3 | 13,1 | SL | 5,1 | 4,1 | | 33 | 2,20 | 2,19 | 0,25 | <0,12 | 4,76 | 0,96 | <1,7 | RG | outra |
| 183 | 49 | 573 | 32,4 | 57,1 | 10,5 | SiL | 4,7 | 4,0 | | 113 | 1,48 | 0,84 | 0,16 | 0,19 | 2,67 | 1,43 | <1,7 | RG | ardósia |
| 191 | 12 | 1362 | 18,3 | 34,4 | 47,3 | C | 7,3 | 6,8 | 39 | 92 | 27,97 | 1,30 | 0,33 | <0,12 | 29,71 | <0,10 | <1,7 | LP | outra |
| 192 | 41 | 964 | 46,9 | 42,2 | 10,9 | L | 6,7 | 6,2 | | 49 | 5,55 | 1,93 | 0,23 | 0,12 | 7,84 | <0,10 | <1,7 | CM | ardósia |
| 196 | 30 | 1290 | 69,8 | 24,1 | 6,1 | SL | 6,1 | 5,1 | | 22 | 2,65 | 0,82 | 0,22 | <0,12 | 3,81 | <0,10 | <1,7 | CM | outra |
| 200 | 10 | 1251 | 79,0 | 13,4 | 7,6 | LS | 5,6 | 4,7 | | 27 | 2,27 | 0,36 | 0,12 | <0,12 | 2,87 | 0,20 | <1,7 | RG | areias do quartenário |
| 207 | 40 | 1171 | 40,1 | 46,4 | 13,4 | L | 5,4 | 4,6 | | 46 | 1,46 | 1,03 | 0,83 | 0,12 | 3,44 | 0,23 | <1,7 | LP | micaxistos |
| 219 | 31 | 883 | 74,0 | 17,2 | 8,8 | SL | 5,2 | 4,4 | | 55 | 1,75 | 0,36 | 0,30 | <0,12 | 2,54 | 0,47 | <1,7 | RG | granito |
| 225 | 20 | 1254 | 88,2 | 5,8 | 6,0 | S | 5,2 | 4,2 | | 24 | 1,01 | 0,32 | 0,15 | <0,12 | 1,61 | 0,33 | <1,7 | RG | areias do quartenário |
| 227 | 21 | 1189 | 79,6 | 16,5 | 3,8 | LS | 5,3 | 4,5 | | 21 | 0,51 | <0,15 | <0,10 | <0,12 | 0,88 | 0,23 | <1,7 | RG | residual loam |
| 228 | 15 | 1232 | 83,0 | 14,7 | 2,3 | LS | 5,4 | 4,2 | | 20 | 0,67 | 0,26 | 0,18 | <0,12 | 1,24 | 0,19 | <1,7 | CM | residual loam |
| 229 | 24 | 1145 | 68,3 | 22,5 | 9,2 | SL | 5,7 | 4,8 | | 35 | 2,01 | 0,69 | 0,17 | <0,12 | 2,98 | 0,20 | <1,7 | CM | micaxistos |
| 235 | 15 | 1367 | 63,0 | 29,8 | 7,2 | SL | 5,7 | 4,6 | | 36 | 1,13 | 0,39 | 0,10 | <0,12 | 1,75 | 0,18 | <1,7 | CM | outra |

[#] Agrupamento principal de solo: AL - Alissolo; AR - Arenossolo; CL - Calcissolo; CM - Cambissolo; GL - Gleysolo; LP - Leptossolo; LX - Lixissolo; LV - Luvisolo; PL - Planossolo; PT - Plinthossolo; PZ - Podzol; RG - Regossolo; UM – Umbrissolo

(continua)

Tabela A.VII.2 – Características físico químicas da camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos com ocupação florestal, amostrados em Portugal Continental (continuação)

| N.º estação | E.G. | Dap da t.f. (kg·m ⁻³) | Análise textural (%) | | | | pH | pH | Carb. | M.O. | Catiões de troca | | | | | Al | Acidez | Tipo de | |
|----------------|------|---|----------------------|----------|-----------------------|-------|------------------|-------------------|--------|------|------------------|-------|-----------------------|-----------------------|--|-------|--------|---------|---------------|
| | | | | | | | H ₂ O | CaCl ₂ | tot | | Ca | Mg | K | Na | SCT | troca | troca | solo | Material |
| | | | nível I | (% vol.) | (kg·m ⁻³) | Areia | Limo | Arg. | Class. | | (1:5) | (1:5) | (g·kg ⁻¹) | (g·kg ⁻¹) | (cmol ⁺ ·kg ⁻¹) | | | | |
| 238 | 9 | 1299 | 81,2 | 14,4 | 4,4 | LS | 5,7 | 5,1 | | 19 | 1,81 | 0,42 | 0,16 | <0,12 | 2,51 | <0,10 | <1,7 | PL | outra |
| 240 | 9 | 1526 | 34,7 | 47,1 | 18,2 | L | 5,8 | 5,0 | | 28 | 3,00 | 0,93 | 0,74 | <0,12 | 4,78 | <0,10 | <1,7 | LX | clayey loam |
| 241 | 14 | 1426 | 44,9 | 39,9 | 15,1 | L | 5,8 | 5,2 | | 27 | 6,27 | 4,78 | 0,23 | <0,12 | 11,40 | <0,10 | <1,7 | RG | gabro |
| 242 | 15 | 1405 | 42,0 | 30,6 | 27,4 | CL | 6,4 | 5,7 | | 48 | 7,59 | 3,19 | 0,91 | <0,12 | 11,82 | <0,10 | <1,7 | CM | outra |
| 247 | 6 | 1195 | 85,7 | 9,6 | 4,6 | LS | 5,5 | 4,5 | | 21 | 1,44 | 0,52 | <0,10 | <0,12 | 2,18 | 0,14 | <1,7 | RG | areias do |
| 248 | 17 | 1252 | 91,0 | 7,2 | 1,8 | S | 5,8 | 4,9 | | 19 | 1,55 | 0,49 | 0,17 | <0,12 | 2,34 | <0,10 | <1,7 | AR | areias do |
| 249 | 6 | 1274 | 80,2 | 13,3 | 6,5 | LS | 5,8 | 5,0 | | 26 | 1,98 | 0,53 | <0,10 | <0,12 | 2,72 | <0,10 | <1,7 | RG | areias do |
| 250 | 6 | 1279 | 76,8 | 17,9 | 5,3 | LS | 5,6 | 5,1 | | 21 | 1,82 | 0,65 | 0,11 | <0,12 | 2,70 | <0,10 | <1,7 | GL | residual loam |
| 251 | 24 | 1197 | 52,7 | 37,5 | 9,8 | SL | 5,8 | 5,5 | | 34 | 4,06 | 2,13 | 0,20 | 0,12 | 6,51 | <0,10 | <1,7 | RG | filitos |
| 253 | 32 | 1430 | 44,3 | 41,8 | 13,8 | L | 5,7 | 5,0 | | 38 | 3,71 | 2,06 | 0,82 | <0,12 | 6,72 | <0,10 | <1,7 | CM | micaxistos |
| 254 | 12 | 1490 | 76,5 | 16,4 | 7,1 | SL | 5,5 | 4,6 | | 30 | 2,14 | 0,56 | 0,50 | <0,12 | 3,32 | 0,24 | <1,7 | CM | granito |
| 261 | 12 | 1447 | 75,7 | 16,0 | 8,3 | SL | 5,7 | 4,8 | | 31 | 3,03 | 4,95 | 0,15 | <0,12 | 8,26 | <0,10 | <1,7 | RG | granito |
| 262 | 32 | 1179 | 61,7 | 24,7 | 13,7 | SL | 5,6 | 4,9 | | 36 | 3,44 | 0,82 | 0,35 | <0,12 | 4,74 | 0,10 | <1,7 | RG | outra |
| 264 | 14 | 1387 | 26,8 | 58,7 | 14,6 | SiL | 5,7 | 4,6 | | 12 | 1,90 | 0,86 | <0,10 | 0,12 | 2,98 | <0,10 | <1,7 | RG | depósitos |
| 265 | 23 | 1284 | 51,0 | 34,6 | 14,4 | L | 6,3 | 5,6 | | 36 | 3,99 | 1,66 | 0,88 | <0,12 | 6,64 | <0,10 | <1,7 | LV | outra |
| 268 | 9 | 1245 | 81,1 | 13,7 | 5,2 | LS | 5,8 | 4,8 | | 35 | 2,49 | 0,99 | 0,74 | <0,12 | 4,35 | 0,15 | <1,7 | RG | depósitos |
| 269 | 18 | 781 | 34,6 | 42,9 | 22,5 | L | 5,0 | 4,2 | | 53 | 0,77 | 0,50 | 0,69 | 0,43 | 2,38 | 0,55 | <1,7 | CM | micaxistos |
| 270 | 4 | 1229 | 38,9 | 48,8 | 12,3 | L | 5,6 | 4,8 | | 47 | 3,94 | 1,56 | 0,55 | <0,12 | 6,17 | 0,12 | <1,7 | CM | micaxistos |
| 271 | 24 | 1022 | 67,7 | 21,0 | 11,3 | SL | 5,6 | 4,8 | | 61 | 2,79 | 0,43 | 0,30 | <0,12 | 3,65 | 0,39 | <1,7 | CM | granito |
| 273 | 17 | 1503 | 67,5 | 21,0 | 11,5 | SL | 6,2 | 5,4 | | 26 | 3,30 | 1,40 | 0,37 | <0,12 | 5,19 | <0,10 | <1,7 | CM | outra |
| 277 | 9 | 1369 | 26,5 | 29,8 | 43,8 | C | 8,0 | 6,9 | 460 | 61 | 22,19 | 1,22 | 0,84 | 0,18 | 24,42 | <0,10 | <1,7 | RG | gabro |
| 278 | 11 | 1581 | 66,1 | 22,7 | 11,3 | SL | 6,1 | 5,3 | | 26 | 2,95 | 2,33 | 0,30 | 0,44 | 6,02 | <0,10 | <1,7 | CM | gabro |
| 281 | 42 | 1184 | 36,3 | 45,6 | 18,1 | L | 6,1 | 5,4 | | 46 | 3,83 | 1,20 | 0,15 | <0,12 | 5,30 | <0,10 | <1,7 | CM | outra |

[#] Agrupamento principal de solo: AL - Alissolo; AR - Arenossolo; CL - Calcissolo; CM - Cambissolo; GL - Gleyssolo; LP - Leptossolo; LX - Lixissolo; LV - Luvisso; PL - Planossolo; PT - Plinthossolo; PZ - Podzol; RG - Regossolo; UM – Umbrissolo

(continua)

Tabela A.VII.2 – Características físico químicas da camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos com ocupação florestal, amostrados em Portugal Continental (continuação)

| N.º estação | E.G. | Dap da t.f. (kg·m ⁻³) | Análise textural (%) | | | | pH H ₂ O | pH CaCl ₂ | Carb. tot | M.O. (g·kg ⁻¹) | Catiões de troca | | | | | Al troca | Acidez troca | Tipo de solo | Material originário |
|----------------|------|---|----------------------|------|------|--------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|--|-----------------|----------------------|------------------------|
| | | | Areia | Limo | Arg. | Class. | (1:5) | (1:5) | (g·kg ⁻¹) | | Ca | Mg | K | Na | SCT | (cmol ⁺ ·kg ⁻¹) | | (Grupo) [#] | |
| 284 | 3 | 1364 | 84,3 | 11,1 | 4,6 | LS | 6,0 | 5,1 | | 23 | 1,93 | 0,52 | 0,30 | <0,12 | 2,87 | <0,10 | <1,7 | CM | depósitos |
| 285 | 6 | 1467 | 92,4 | 6,5 | 1,2 | S | 6,0 | 5,1 | | 13 | 0,53 | 0,32 | <0,10 | <0,12 | 1,07 | <0,10 | <1,7 | CM | areias do |
| 286 | 2 | 1237 | 85,8 | 9,7 | 4,5 | LS | 6,0 | 5,1 | | 24 | 1,76 | 0,89 | 0,77 | <0,12 | 3,54 | <0,10 | <1,7 | ST | areias do |
| 293 | 26 | 1228 | 50,1 | 33,7 | 16,2 | L | 5,7 | 4,9 | | 52 | 2,90 | 0,80 | <0,10 | <0,12 | 3,92 | 0,71 | <1,7 | LP | ardósia |
| 294 | 39 | 1039 | 43,9 | 43,2 | 12,8 | L | 5,6 | 4,7 | | 46 | 2,04 | 3,53 | 0,19 | <0,12 | 5,88 | 0,91 | <1,7 | CM | outra |
| 298 | 38 | 987 | 41,9 | 38,6 | 19,5 | L | 5,7 | 5,2 | | 79 | 4,70 | 1,46 | 0,40 | <0,12 | 6,68 | 0,11 | 2,16 | CM | slope deposits |
| 305 | 15 | 1103 | 42,8 | 26,0 | 31,2 | CL | 8,0 | 7,3 | 240 | 55 | 27,25 | 2,09 | 0,93 | 0,48 | 30,75 | <0,10 | <1,7 | CL | gabro |
| 309 | 40 | 1180 | 36,8 | 41,9 | 21,2 | L | 5,3 | 4,3 | | 43 | 1,00 | 0,76 | 0,63 | 0,40 | 2,79 | 0,43 | <1,7 | RG | micaxistos |
| 313 | 19 | 1275 | 45,7 | 43,7 | 10,6 | L | 5,6 | 4,8 | | 26 | 0,73 | 0,49 | <0,10 | <0,12 | 1,44 | 0,10 | <1,7 | PT | residual loam |
| 317 | 39 | 1302 | 51,3 | 35,0 | 13,7 | L | 5,6 | 4,5 | | 48 | 2,18 | 0,89 | 0,79 | 0,16 | 4,02 | 0,11 | <1,7 | AL | micaxistos |
| 323 | 10 | 1119 | 27,3 | 48,7 | 24,1 | L | 5,9 | 5,5 | | 50 | 3,87 | 1,37 | 0,44 | <0,12 | 5,79 | <0,10 | <1,7 | LX | clayey loam |
| 330 | 35 | 867 | 29,9 | 46,2 | 24,0 | L | 5,7 | 5,2 | | 40 | 2,93 | 2,27 | 0,24 | 0,12 | 5,57 | <0,10 | <1,7 | CM | micaxistos |
| 338 | 32 | 926 | 29,3 | 42,7 | 28,0 | CL | 5,9 | 4,9 | | 64 | 3,18 | 1,71 | 0,11 | <0,12 | 5,11 | 0,17 | <1,7 | CM | micaxistos |
| 340 | 45 | 1161 | 44,6 | 41,4 | 14,0 | L | 5,8 | 4,8 | | 33 | 1,76 | 0,68 | 0,52 | <0,12 | 3,07 | 0,14 | <1,7 | LX | micaxistos |
| 346 | 42 | 891 | 29,4 | 47,0 | 23,6 | L | 6,0 | 5,0 | | 49 | 2,51 | 1,00 | 0,76 | <0,12 | 4,38 | 0,17 | <1,7 | CM | filitos |
| 349 | 5 | 822 | 79,8 | 13,9 | 6,3 | LS | 4,7 | 4,1 | | 105 | 0,12 | <0,15 | <0,10 | <0,12 | 0,49 | 2,60 | 3,15 | UM | granito |
| 351 | 40 | 950 | 53,1 | 29,2 | 17,8 | SL | 5,3 | 4,8 | | 47 | 4,32 | 3,00 | 0,34 | <0,12 | 7,78 | 0,23 | <1,7 | CM | gnaisse |
| 352 | 65 | 657 | 44,9 | 38,8 | 16,2 | L | 4,6 | 4,0 | | 100 | 0,72 | 0,43 | 0,17 | <0,12 | 1,43 | 1,93 | 2,69 | CM | filitos |
| 353 | 21 | 1251 | 77,6 | 16,4 | 6,0 | LS | 4,9 | 4,4 | | 23 | 1,34 | 0,56 | 0,22 | <0,12 | 2,23 | 0,26 | <1,7 | CM | micaxistos |
| 354 | 46 | 950 | 44,3 | 44,8 | 10,9 | L | 5,6 | 5,0 | | 66 | 2,78 | 1,93 | 0,16 | <0,12 | 4,99 | 0,23 | <1,7 | CM | outra |
| 367 | 47 | 635 | 29,9 | 50,8 | 19,3 | SL | 4,9 | 4,2 | | 161 | 0,75 | 0,41 | <0,10 | <0,12 | 1,37 | 1,13 | 2,63 | UM | ardósia |
| 372 | 43 | 1135 | 71,5 | 23,3 | 5,2 | SL | 5,8 | 4,9 | | 22 | 2,33 | 0,62 | 0,24 | <0,12 | 3,31 | <0,10 | <1,7 | LX | outra |
| 373 | 25 | 1324 | 50,4 | 42,8 | 6,8 | SL | 5,2 | 4,1 | | 15 | 1,20 | 1,05 | 0,24 | <0,12 | 2,61 | 0,79 | <1,7 | LP | micaxistos |

[#] Agrupamento principal de solo: AL - Alissolo; AR - Arenossolo; CL - Calcissolo; CM - Cambissolo; GL - Gleysolo; LP - Leptossolo; LX - Lixissolo; LV - Luvisolo; PL - Planossolo; PT - Plinthossolo; PZ - Podzol; RG - Regossolo; UM – Umbrissolo

(continua)

Tabela A.VII.2 – Características físico químicas da camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos com ocupação florestal, amostrados em Portugal Continental (conclusão)

| N.º | Dap | | pH | | | | pH | Carb. | Catiões de troca | | | | | Al | Acidez | Tipo de | | | |
|---------|----------|-----------------------|----------------------|------|------|--------|------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|--|-------|-------|-------|--------|----------------------|-------|----------------|----------|
| estação | E.G. | da t.f. | Análise textural (%) | | | | H ₂ O | CaCl ₂ | tot | M.O. | Ca | Mg | K | Na | SCT | troca | troca | solo | Material |
| nível I | (% vol.) | (kg·m ⁻³) | Areia | Limo | Arg. | Class. | (1:5) | (1:5) | (g·kg ⁻¹) | (g·kg ⁻¹) | (cmol ⁺ ·kg ⁻¹) | | | | | (Grupo) [#] | | originário | |
| 374 | 36 | 1383 | 41,2 | 49,2 | 9,5 | L | 5,4 | 4,7 | 56 | 2,34 | 0,99 | 0,84 | <0,12 | 4,29 | 0,12 | <1,7 | LP | micaxistos | |
| 381 | 25 | 985 | 41,5 | 43,2 | 15,3 | L | 5,5 | 4,6 | 57 | 2,01 | 1,16 | 0,68 | <0,12 | 3,97 | 0,29 | <1,7 | RG | micaxistos | |
| 383 | 13 | 1268 | 69,9 | 21,2 | 9,0 | SL | 5,7 | 4,9 | 21 | 1,90 | 0,36 | 0,30 | <0,12 | 2,67 | 0,12 | <1,7 | CM | outra | |
| 387 | 27 | 1335 | 50,0 | 42,1 | 7,9 | L | 5,5 | 4,7 | 33 | 2,84 | 0,93 | 0,10 | <0,12 | 3,99 | <0,10 | <1,7 | LP | micaxistos | |
| 390 | 30 | 1343 | 34,0 | 41,8 | 24,2 | L | 6,7 | 6,1 | 58 | 8,26 | 2,53 | <0,10 | <0,12 | 11,02 | <0,10 | <1,7 | LP | ardósia | |
| 391 | 34 | 1274 | 49,3 | 37,1 | 13,6 | L | 5,9 | 5,2 | 60 | 3,71 | 2,59 | 0,59 | <0,12 | 7,01 | <0,10 | <1,7 | CM | micaxistos | |
| 392 | 24 | 1355 | 74,6 | 18,5 | 6,9 | SL | 6,1 | 5,2 | 24 | 2,13 | 0,46 | 0,27 | <0,12 | 2,98 | <0,10 | <1,7 | RG | granito | |
| 393 | 37 | 1193 | 42,0 | 38,2 | 19,8 | L | 5,9 | 5,1 | 51 | 2,63 | 0,89 | 0,70 | <0,12 | 4,35 | <0,10 | <1,7 | ST | depósitos | |
| 394 | 32 | 1464 | 57,2 | 27,8 | 14,9 | SL | 5,9 | 5,0 | 33 | 3,18 | 1,62 | 0,69 | <0,12 | 5,62 | <0,10 | <1,7 | RG | micaxistos | |
| 407 | 33 | 953 | 48,9 | 34,9 | 16,2 | L | 6,1 | 5,1 | 37 | 2,93 | 1,75 | 0,78 | <0,12 | 5,59 | 0,10 | <1,7 | RG | slope deposits | |

[#] Agrupamento principal de solo: AL - Alissolo; AR - Arenossolo; CL - Calcissolo; CM - Cambissolo; GL - Gleyssolo; LP - Leptossolo; LX - Lixissolo; LV - Luvisso; PL - Planossolo; PT - Plinthossolo; PZ - Podzol; RG - Regossolo; UM – Umbrissolo

Tabela A.VII.3 – Teor de Cd extraível com CaCl_2 0,01 M, coeficiente de partição (K_D) e teores de Cd, Cu, Ni e Zn extraíveis com água-régia na camada superficial (0-20 cm) dos solos com ocupação agrícola amostrados em Portugal Continental

| N.º | Elementos extraíveis com água régia | | | | | |
|---------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|
| estação | Cd _{CaCl₂} | K _D | Cd _{AR} | Cu _{AR} | Ni _{AR} | Zn _{AR} |
| nível I | (µg·kg ⁻¹) | (l·kg ⁻¹) | (mg·kg ⁻¹) | | | |
| 14 | 6,3 | 38 | 0,047 | 80 | 5,7 | 70 |
| 19 | 4,0 | 93 | 0,073 | 6,8 | 11 | 42 |
| 23 | <1,5 | 90 | 0,027 | 2,0 | 6,1 | 57 |
| 27 | 12,8 | 30 | 0,076 | 162 | 32 | 117 |
| 32 | 8,0 | 37 | 0,059 | 5,9 | 5,2 | 53 |
| 37 | 28,4 | 24 | 0,134 | 68 | 22 | 73 |
| 40 | 4,0 | 59 | 0,046 | 9,3 | 8,6 | 72 |
| 44 | 6,7 | 24 | 0,032 | 18 | 4,4 | 51 |
| 53 | 27,4 | 29 | 0,155 | 139 | 17 | 87 |
| 57 | 2,4 | 43 | 0,021 | 8,5 | 4,4 | 11 |
| 59 | <1,5 | 722 | 0,217 | 64 | 67 | 90 |
| 60 | <1,5 | 119 | 0,036 | 66 | 77 | 92 |
| 66 | 7,0 | 47 | 0,065 | 17 | 4,6 | 70 |
| 69 | 7,4 | 25 | 0,037 | 48 | < 1,9 | 28 |
| 70 | 3,9 | 41 | 0,032 | 21 | 24 | 69 |
| 72 | 2,1 | 78 | 0,032 | 29 | 38 | 23 |
| 73 | 2,0 | 93 | 0,036 | 20 | 1831 | 52 |
| 78 | 5,4 | 63 | 0,067 | 25 | 13 | 80 |
| 81 | 1,5 | 78 | 0,024 | 33 | 37 | 90 |
| 82 | <1,5 | 240 | 0,072 | 73 | 39 | 106 |
| 84 | 4,3 | 31 | 0,027 | <1,8 | 2,8 | 38 |
| 90 | 9,6 | 39 | 0,075 | 9,0 | 3,9 | 72 |
| 93 | 2,6 | 69 | 0,035 | 44 | 45 | 89 |
| 94 | <1,5 | 100 | 0,030 | 28 | 30 | 74 |
| 97 | 8,0 | 85 | 0,134 | 36 | 7,2 | 64 |
| 107 | 4,6 | 25 | 0,023 | 3,0 | < 1,9 | 9 |
| 115 | 8,5 | 17 | 0,029 | 9,4 | 5,9 | 46 |
| 120 | <1,5 | 233 | 0,070 | 45 | 25 | 66 |
| 126 | 14,0 | 20 | 0,056 | 10 | 30 | 65 |
| 141 | <1,5 | 400 | 0,120 | 17 | 6,6 | 33 |
| 142 | <1,5 | 748 | 0,225 | 99 | 37 | 132 |
| 143 | 6,1 | 23 | 0,027 | 28 | 23 | 62 |
| 149 | 3,8 | 40 | 0,030 | 3,0 | 3,7 | 43 |
| 152 | 6,6 | 27 | 0,036 | 64 | < 1,9 | 28 |
| 165 | 10,5 | 56 | 0,115 | 6,6 | 6,6 | 29 |
| 171 | 6,1 | 24 | 0,029 | 3,0 | 4,2 | 20 |
| 176 | <1,5 | 166 | 0,050 | 43 | 15 | 32 |

$K_D = [\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]/[\text{Cd}_{\text{AR}}]$, com $[\text{Cd}_{\text{CaCl}_2}]$ expresso em $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ no extrato

(continua)

Tabela A.VII.3 – Teor de Cd extraível com CaCl_2 0,01 M, coeficiente de partição (K_D) e teores de Cd, Cu, Ni e Zn extraíveis com água-régia na camada superficial (0-20 cm) dos solos com ocupação agrícola amostrados em Portugal Continental (continuação)

| N.º | Elementos extraíveis com água régia | | | | | |
|---------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|
| estação | Cd _{CaCl₂} | K _D | Cd _{AR} | Cu _{AR} | Ni _{AR} | Zn _{AR} |
| nível I | (µg·kg ⁻¹) | (l·kg ⁻¹) | (mg·kg ⁻¹) | | | |
| 179 | 10,7 | 33 | 0,071 | 30 | 18 | 24 |
| 187 | 7,0 | 24 | 0,034 | 107 | 7,9 | 34 |
| 188 | <1,5 | 343 | 0,103 | 47 | 24 | 63 |
| 199 | 20,7 | 13 | 0,053 | 54 | 12 | 28 |
| 202 | <1,5 | 179 | 0,054 | 24 | 26 | 83 |
| 203 | <1,5 | 279 | 0,084 | 23 | 19 | 61 |
| 204 | 4,9 | 38 | 0,037 | 3,5 | 2,7 | 13 |
| 211 | 3,6 | 184 | 0,129 | 30 | 12 | 37 |
| 213 | <1,5 | 204 | 0,061 | 45 | 4,7 | 85 |
| 222 | <1,5 | 359 | 0,108 | 22 | 40 | 64 |
| 223 | 7,8 | 73 | 0,110 | 25 | 36 | 90 |
| 224 | 2,3 | 33 | 0,015 | <1,8 | < 1,9 | 8 |
| 230 | 8,9 | 21 | 0,036 | 42 | 39 | 50 |
| 232 | <1,5 | 323 | 0,097 | 11 | 30 | 42 |
| 233 | <1,5 | 306 | 0,092 | 24 | 38 | 94 |
| 234 | 8,2 | 15 | 0,025 | 11 | 2,3 | 10 |
| 236 | 4,9 | 58 | 0,056 | 42 | 17 | 40 |
| 237 | 7,3 | 27 | 0,039 | 8,7 | 13 | 27 |
| 239 | <1,5 | 140 | 0,042 | 14 | 23 | 33 |
| 252 | 1,7 | 64 | 0,022 | 25 | 16 | 22 |
| 257 | <1,5 | 69 | 0,021 | 13 | 6,2 | 18 |
| 258 | 7,5 | 11 | 0,016 | 3,0 | 6,1 | 12 |
| 263 | 5,7 | 20 | 0,022 | 4,9 | 6,1 | 18 |
| 272 | 2,1 | 74 | 0,030 | 15 | 23 | 24 |
| 276 | 5,1 | 17 | 0,018 | 2,5 | < 1,9 | 6 |
| 279 | 6,4 | 23 | 0,030 | 8,1 | 9,1 | 22 |
| 280 | 5,8 | 24 | 0,027 | 4,9 | 7,4 | 11 |
| 287 | 3,9 | 18 | 0,014 | 15 | 20 | 13 |
| 288 | 3,0 | 63 | 0,038 | 24 | 19 | 23 |
| 290 | 3,2 | 52 | 0,033 | 12 | 16 | 29 |
| 295 | 6,2 | 11 | 0,014 | <1,8 | 3,7 | 7 |
| 297 | 1,8 | 157 | 0,054 | 62 | 30 | 37 |
| 303 | 4,3 | 21 | 0,018 | 3,3 | 7,5 | 7 |
| 304 | <1,5 | 145 | 0,044 | 16 | 27 | 33 |
| 306 | 3,9 | 37 | 0,029 | 5,8 | 13 | 20 |
| 308 | <1,5 | 293 | 0,088 | 13 | 27 | 23 |
| 314 | 3,3 | 34 | 0,022 | 9,4 | 20 | 11 |

(continua)

Tabela A.VII.3 – Teor de Cd extraível com CaCl_2 0,01 M, coeficiente de partição (K_D) e teores de Cd, Cu, Ni e Zn extraíveis com água-régia na camada superficial (0-20 cm) dos solos com ocupação agrícola amostrados em Portugal Continental (conclusão)

| N.º | Elementos extraíveis com água régia | | | | | |
|---------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|
| estação | Cd _{CaCl₂} | K _D | Cd _{AR} | Cu _{AR} | Ni _{AR} | Zn _{AR} |
| nível I | (µg·kg ⁻¹) | (l·kg ⁻¹) | (mg·kg ⁻¹) | | | |
| 315 | 13,4 | 30 | 0,079 | 27 | 23 | 121 |
| 316 | 5,5 | 23 | 0,025 | 15 | 29 | 28 |
| 318 | <1,5 | 173 | 0,052 | 35 | 29 | 47 |
| 324 | 8,6 | 16 | 0,028 | 8,2 | 12 | 20 |
| 325 | 9,1 | 19 | 0,035 | 37 | 47 | 84 |
| 329 | 6,4 | 50 | 0,062 | 30 | 52 | 99 |
| 331 | 3,7 | 76 | 0,056 | 26 | 48 | 74 |
| 332 | 4,8 | 30 | 0,028 | 25 | 34 | 52 |
| 333 | 5,4 | 30 | 0,031 | 20 | 32 | 47 |
| 336 | 5,1 | 12 | 0,012 | 29 | 30 | 60 |
| 341 | 3,1 | 28 | 0,017 | 27 | 35 | 52 |
| 345 | <1,5 | 490 | 0,147 | 52 | 64 | 102 |
| 350 | 6,6 | 31 | 0,041 | 10 | 13 | 63 |
| 356 | 7,9 | 17 | 0,026 | 10 | 15 | 45 |
| 357 | 4,2 | 14 | 0,012 | 10 | 13 | 26 |
| 359 | 2,4 | 56 | 0,027 | 23 | 26 | 74 |
| 361 | 6,8 | 36 | 0,049 | 18 | 4,2 | 50 |
| 362 | 11,8 | 33 | 0,076 | 61 | 24 | 59 |
| 366 | 11,6 | 33 | 0,075 | 20 | 26 | 58 |
| 368 | 4,9 | 38 | 0,037 | 17 | 24 | 66 |
| 369 | 4,9 | 14 | 0,014 | 4,9 | 7,5 | 22 |
| 370 | 7,3 | 16 | 0,023 | 6,6 | 9,3 | 25 |
| 377 | <1,5 | 348 | 0,104 | 48 | 18 | 53 |
| 382 | 5,0 | 49 | 0,049 | 28 | 27 | 78 |
| 384 | 6,0 | 14 | 0,017 | 21 | 26 | 51 |
| 385 | <1,5 | 62 | 0,018 | 15 | 41 | 19 |
| 386 | 8,8 | 28 | 0,049 | 20 | 29 | 39 |
| 389 | 5,1 | 15 | 0,015 | 28 | 49 | 68 |
| 396 | 7,2 | 15 | 0,021 | 6,7 | 7,4 | 10 |
| 397 | 4,4 | 90 | 0,078 | 24 | 25 | 60 |
| 398 | 5,2 | 27 | 0,027 | 21 | 33 | 56 |
| 399 | <1,5 | 100 | 0,030 | 21 | 32 | 56 |
| 402 | 1,7 | 41 | 0,014 | 30 | 35 | 39 |
| 405 | <1,5 | 429 | 0,129 | 30 | 39 | 48 |
| 411 | <1,5 | 32 | 0,010 | <1,8 | <1,9 | 4 |

Tabela A.VII.4 – Teor de Cd extraível com CaCl_2 0,01 M e teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn extraíveis com água-régia na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos com ocupação florestal amostrados em Portugal Continental

| N.º | Elementos extraíveis com água régia | | | | | | |
|---------|-------------------------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| estação | Cd _{CaCl₂} | Cd _{AR} | Cr _{AR} | Cu _{AR} | Ni _{AR} | Pb _{AR} | Zn _{AR} |
| nível I | (µg·kg ⁻¹) | (mg·kg ⁻¹) | | | | | |
| 9 | 3,8 | 0,18 | 12 | 3,3 | 6,7 | 21 | 33 |
| 10 | 7,4 | <0,17 | 4,1 | 8,2 | 3 | 12 | 57 |
| 15 | 5,6 | <0,17 | 34 | 28 | 15 | 44 | 97 |
| 17 | 6,9 | 0,18 | 1,4 | <2,5 | 1,7 | 16 | 36 |
| 26 | 4,0 | 0,18 | 6,2 | 4,6 | 3,9 | 13 | 49 |
| 28 | 3,4 | 0,18 | 12 | 5,8 | 5,2 | 13 | 45 |
| 31 | 4,8 | 0,18 | 3,6 | 3,8 | 1,3 | 12 | 16 |
| 33 | 6,5 | <0,17 | 2,5 | 7,6 | 1,6 | 13 | 25 |
| 38 | 4,3 | 0,18 | 7,5 | 8,1 | 3,8 | 12 | 50 |
| 39 | 4,2 | <0,17 | 9,1 | 6,1 | 4,4 | 17 | 62 |
| 46 | 5,1 | <0,17 | 15 | 17 | 27 | 42 | 59 |
| 47 | 8,6 | <0,17 | 13 | 24 | 21 | 27 | 64 |
| 58 | 6,6 | <0,17 | 1,4 | <2,5 | <1,0 | 9,4 | <5,0 |
| 67 | 3,2 | <0,17 | 36 | 27 | 28 | 33 | 84 |
| 99 | 2,0 | <0,17 | 1,7 | <2,5 | 2,1 | 24 | 47 |
| 100 | 4,3 | <0,17 | 4,5 | 7,5 | 7,2 | 19 | 91 |
| 101 | 4,0 | <0,17 | 2,3 | <2,5 | 1,4 | 11 | 48 |
| 102 | 10,4 | <0,17 | 4,1 | 8,5 | 3,6 | 12 | 68 |
| 109 | 4,5 | <0,17 | 20 | 10 | <1,0 | 83 | 11 |
| 111 | 5,9 | <0,17 | 4,3 | 3,6 | 2,3 | 14 | 53 |
| 112 | 3,9 | <0,17 | 5,5 | 3,0 | 3,0 | 12 | 49 |
| 113 | 4,5 | <0,17 | <1,0 | <2,5 | 1,2 | 13 | 62 |
| 119 | <1,5 | <0,17 | <1,0 | <2,5 | <1,0 | <4,0 | <5,0 |
| 121 | <1,5 | <0,17 | 29 | 39 | 8,1 | 20 | 17 |
| 122 | 6,1 | 0,18 | 24 | 11 | 31 | 23 | 75 |
| 123 | 4,2 | <0,17 | 1,9 | <2,5 | <1,0 | 15 | 28 |
| 129 | 8,7 | <0,17 | 2,2 | 2,9 | 1,6 | 4,4 | 8,9 |
| 132 | 8,6 | <0,17 | 4,6 | 4,7 | 2,3 | 15 | 12 |
| 134 | 2,6 | <0,17 | 2,7 | <2,5 | <1,0 | 13 | 58 |
| 140 | 1,9 | <0,17 | 13 | 2,7 | 7,1 | 10 | 18 |
| 153 | <1,5 | <0,17 | 3,6 | 10 | 1,7 | 6,3 | 20 |
| 160 | 9,6 | <0,17 | 22 | 16 | 10 | 22 | 46 |
| 170 | 4,2 | <0,17 | 22 | 26 | 19 | 23 | 54 |
| 177 | 4,2 | <0,17 | 20 | 8,9 | 10 | 18 | 13 |
| 178 | 4,9 | <0,17 | 5,0 | <2,5 | 2,3 | 7,3 | 16 |
| 183 | 9,8 | <0,17 | 36 | 17 | 4,1 | 20 | 65 |
| 191 | <1,5 | 0,18 | 24 | 19 | 19 | 26 | 55 |

Tabela A.VII.4 – Teor de Cd extraível com CaCl_2 0,01 M e teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn extraíveis com água-régia na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos com ocupação florestal amostrados em Portugal Continental (continuação)

| N.º | Elementos extraíveis com água régia | | | | | | |
|---------|-------------------------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| estação | Cd _{CaCl₂} | Cd _{AR} | Cr _{AR} | Cu _{AR} | Ni _{AR} | Pb _{AR} | Zn _{AR} |
| nível I | (µg·kg ⁻¹) | (mg·kg ⁻¹) | | | | | |
| 192 | <1,5 | <0,17 | 23 | 29 | 17 | 39 | 61 |
| 196 | 2,1 | <0,17 | 5,2 | <2,5 | 2,2 | 7,5 | 6,8 |
| 200 | 10,0 | <0,17 | 3,9 | 8,4 | 7,2 | 5,7 | 11 |
| 207 | 9,1 | <0,17 | 22 | 24 | 26 | 18 | 77 |
| 219 | 4,0 | <0,17 | 3,1 | 2,8 | 2,6 | 11 | 37 |
| 225 | 3,0 | <0,17 | 2,1 | <2,5 | <1,0 | 5,0 | <5,0 |
| 227 | 3,7 | <0,17 | 1,8 | <2,5 | <1,0 | <4,0 | <5,0 |
| 228 | 3,6 | <0,17 | 1,4 | <2,5 | 1,4 | 4,4 | <5,0 |
| 229 | 4,7 | <0,17 | 18 | 7,4 | 6,5 | 22 | 22 |
| 235 | 2,6 | <0,17 | 5,1 | <2,5 | 3,3 | 8,9 | 12 |
| 238 | 2,9 | <0,17 | 2,6 | <2,5 | 3,5 | 7,9 | 5,7 |
| 240 | 6,0 | <0,17 | 26 | 8,3 | 19 | 16 | 21 |
| 241 | 3,7 | <0,17 | 204 | 16 | 66 | 11 | 31 |
| 242 | 2,2 | <0,17 | 47 | 49 | 23 | 12 | 17 |
| 247 | 5,3 | <0,17 | 1,7 | <2,5 | 1,1 | 5,6 | <5,0 |
| 248 | 4,0 | <0,17 | <1,0 | <2,5 | <1,0 | 4,7 | <5,0 |
| 249 | 3,4 | <0,17 | 3,3 | <2,5 | 2,4 | 6,3 | 10 |
| 250 | 2,7 | <0,17 | 3,9 | <2,5 | 3,3 | 10 | 10 |
| 251 | 2,8 | <0,17 | 14 | 10 | 17 | 15 | 29 |
| 253 | 6,2 | <0,17 | 81 | 20 | 43 | 35 | 79 |
| 254 | 10,9 | <0,17 | 4,0 | 2,9 | 2,2 | 9,2 | 31 |
| 261 | 4,7 | <0,17 | 6,2 | 3,5 | 2,6 | 11 | 18 |
| 262 | 2,6 | <0,17 | 2,1 | 5,9 | 1,3 | 6 | 7,2 |
| 264 | 4,2 | <0,17 | 16 | 18 | 21 | 22 | 31 |
| 265 | 2,4 | <0,17 | 29 | 19 | 21 | 19 | 26 |
| 268 | 2,0 | <0,17 | 2,2 | <2,5 | <1,0 | 6,2 | <5,0 |
| 269 | 3,5 | <0,17 | 10 | 19 | 16 | 24 | 39 |
| 270 | 2,9 | <0,17 | 64 | 20 | 23 | 5 | 16 |
| 271 | 2,5 | <0,17 | 7,7 | <2,5 | 3,3 | 18 | 46 |
| 273 | <1,5 | <0,17 | 36 | 9,4 | 32 | 14 | 64 |
| 277 | <1,5 | 0,18 | 11 | 13 | 15 | 6,6 | 17 |
| 278 | 3,7 | <0,17 | 31 | 14 | 15 | 5 | 12 |
| 281 | 2,6 | <0,17 | 25 | 9,4 | 22 | 14 | 39 |
| 284 | 3,6 | <0,17 | 4,9 | <2,5 | 3,5 | 8,7 | 8,0 |
| 285 | 1,5 | <0,17 | <1,0 | <2,5 | <1,0 | <4,0 | <5,0 |
| 286 | 2,0 | <0,17 | 3,2 | <2,5 | <1,0 | 4,3 | 6,3 |
| 293 | 4,9 | <0,17 | 19 | 13 | 21 | 26 | 60 |

Tabela A.VII.4 – Teor de Cd extraível com CaCl_2 0,01 M e teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn extraíveis com água-régia na camada mineral superficial (0-10 cm) dos solos com ocupação florestal amostrados em Portugal Continental (conclusão)

| N.º | Elementos extraíveis com água régia | | | | | | |
|---------|-------------------------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| estação | Cd _{CaCl₂} | Cd _{AR} | Cr _{AR} | Cu _{AR} | Ni _{AR} | Pb _{AR} | Zn _{AR} |
| nível I | (µg·kg ⁻¹) | (mg·kg ⁻¹) | | | | | |
| 294 | 5,4 | <0,17 | 17 | 3,5 | 4,1 | 16 | 12 |
| 298 | 2,3 | 0,18 | 16 | 21 | 20 | 26 | 58 |
| 305 | <1,5 | 0,18 | 79 | 21 | 42 | <4,0 | 17 |
| 309 | 3,1 | <0,17 | 24 | 11 | 27 | 16 | 58 |
| 313 | 5,7 | <0,17 | 12 | 4,3 | 12 | 11 | 7,7 |
| 317 | 9,6 | <0,17 | 6,6 | 16 | 29 | 27 | 58 |
| 323 | 2,2 | <0,17 | 57 | 14 | 22 | 27 | 20 |
| 330 | 6,1 | <0,17 | 28 | 28 | 56 | 40 | 76 |
| 338 | 3,6 | 0,18 | 28 | 42 | 45 | 35 | 43 |
| 340 | 5,0 | 0,18 | 26 | 19 | 30 | 16 | 49 |
| 346 | 3,8 | 0,18 | 29 | 27 | 42 | 30 | 66 |
| 349 | 4,4 | 0,18 | 5,7 | <2,5 | 3,1 | 9,4 | 40 |
| 351 | 7,4 | <0,17 | 81 | 43 | 117 | 17 | 83 |
| 352 | 6,1 | <0,17 | 14 | 15 | 13 | 31 | 42 |
| 353 | 5,1 | <0,17 | 16 | 6,0 | 11 | 13 | 44 |
| 354 | 4,7 | <0,17 | 28 | 23 | 30 | 18 | 74 |
| 367 | 4,6 | <0,17 | 22 | 12 | 13 | 33 | 61 |
| 372 | <1,5 | <0,17 | 3,6 | <2,5 | 2,7 | 10 | 10 |
| 373 | 4,4 | <0,17 | 20 | 19 | 29 | 18 | 70 |
| 374 | 4,7 | <0,17 | 12 | 18 | 23 | 19 | 59 |
| 381 | 3,9 | <0,17 | 17 | 6,9 | 8,5 | 14 | 23 |
| 383 | 5,5 | <0,17 | 21 | 5,7 | 8,7 | 9 | 17 |
| 387 | 3,8 | <0,17 | 16 | 23 | 25 | 17 | 60 |
| 390 | <1,5 | <0,17 | 23 | 16 | 30 | 14 | 61 |
| 391 | <1,5 | <0,17 | 23 | 18 | 27 | 17 | 52 |
| 392 | 3,8 | <0,17 | 2,5 | 2,8 | 1,4 | 7,5 | 16 |
| 393 | 2,7 | <0,17 | 16 | 19 | 20 | 28 | 61 |
| 394 | 2,7 | <0,17 | 16 | 26 | 36 | 16 | 62 |
| 407 | 2,4 | <0,17 | 23 | 15 | 33 | 13 | 43 |